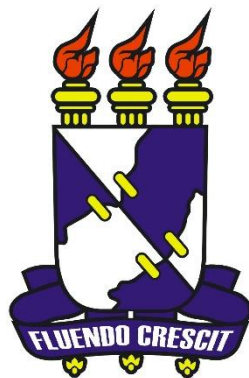


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA
RAFAEL SILVA GONÇALVES



**EFEITOS DE INTERFACE E DA DOPAGEM NAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, ÓTICAS E ELÉTRICAS DE FILMES FINOS DE ZnO**

SÃO CRISTÓVÃO – SE

2016

RAFAEL SILVA GONÇALVES

**EFEITOS DE INTERFACE E DA DOPAGEM NAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, ÓTICAS E ELÉTRICAS DE FILMES FINOS DE ZnO**

Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito para obtenção do título de mestre em física, sob orientação do Prof. Dr. Petrucio Barrozo da Silva.

SÃO CRISTÓVÃO – SE

2016

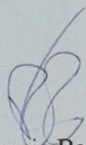
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Núcleo de Pós-Graduação em Física

***“Efeitos da interface e da dopagem nas
propriedades estruturais, óticas e elétricas de filmes
finos de ZnO”***

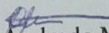
por

Rafael Silva Gonçalves

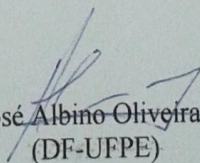
Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e sete de julho do ano dois mil e dezesseis perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:



Prof. Dr. Petrucio Barrozo da Silva
(DFI-UFS)



Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo
(DFI-UFS)



Prof. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar
(DF-UFPE)

A Luu e a José Gonçalves Filho (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus por me mostrar o caminho em momentos difíceis, me fazer forte em momentos que pensei em desistir e por colocar pessoas em minha vida sem a qual esta etapa não seria alcançada.

A minha namorada Luu, por sempre estar presente seja me ajudando ou apenas estando ao meu lado me esperando acabar mais uma medida, por entender e compreender os momentos de ausência e me mostrar o verdadeiro significado de uma parceria, sem a qual eu não teria conseguido chegar aqui. Te amo.

A minha família, por me dar a base que tenho hoje e me ensinarem valores que me fizeram nunca desistir. Em especial a minha Mãe, por sempre me apoiar e acreditar em mim, por fazer meus objetivos os seus me ajudando dia após dia apesar de todas as dificuldades. Ao meu pai, que tinha como sonho ver eu me tornando um mestre em física, mas que pela vontade de Deus não estará fisicamente presente neste momento, nunca esquecerei de seus abraços e conselhos. A minha sogra e segunda mãe, por se fazer presente e por sempre me ajudar e incentivar de alguma forma. A vocês serei eternamente grato.

Ao professor Petrucio pela confiança, pelas horas de ensinamento em laboratórios, ao telefone, na sala de aula etc. Por acreditar no meu potencial e mostrar que ser mestre em física não seria fácil mas que com muito trabalho seria possível chegar aqui. Por fim, pelos conselhos que levarei para a vida toda.

Ao professor Eduardo do departamento de Engenharia de Materiais (UFS) pelo auxílio na utilização do sputtering. Aos professores Rogério e Fred do DFI pelo auxílio nas medidas de reflectometria, sputtering e espectroscopia Raman. Ao técnico de laboratório Clifson pela ajuda na confecção das máscaras de deposição e caixa de medidas elétricas.

Aos colegas de sala e desse árduo caminho que é o mestrado em física: Iure, Marcos e Anselmo pelos momentos de descontração com as imitações do Iure. Obrigado também a Patrésio, Coutinho, Fernando, Adolfo e Gilberto pelas discussões, aprendizados e utilização dos equipamentos. Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente nessa caminhada.

A UFS.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

“A força não vem de vencer. Suas lutas desenvolvem suas forças. Quando você atravessa dificuldades e decide não se render, isso é força.”

(Arnold Schwarzenegger)

RESUMO

Neste trabalho, descrevemos as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e elétricas de filmes finos de ZnO puros e dopados com cromo (Cr), cobre (Cu) e alumínio (Al) depositados por *sputtering* e *co-sputtering* em substratos de vidro, Cr e nióbio (Nb). Foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), reflectometria de raios X (XRR), espectroscopia óptica na região do UV-Vis e curvas de IxV para caracterização das amostras. O trabalho foi dividido em duas etapas, na primeira etapa foram estudados os efeitos da espessura, da temperatura do substrato e da potência RF nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos filmes de ZnO crescidos sobre substrato de vidro. Os resultados mostraram que todos os filmes produzidos apresentam picos característicos da fase hexagonal *wurtzita* com orientação preferencial ao longo do eixo-c, a rugosidade dos filmes foi bastante influenciada pela espessura e temperatura e a energia de gap variou com a espessura dos filmes. Na segunda etapa, filmes finos puros e dopados foram depositados a 300°C em diferentes substratos. Nesta etapa foram investigados a influência do tipo de substrato e da concentração dos dopantes nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e elétricas. Os resultados mostraram que a cristalinidade dos filmes de ZnO foi fortemente influenciada pela rugosidade do substrato. De modo geral, todas as amostras depositadas sob substratos de Cr apresentaram resistência menores do que as amostras depositadas sob Nb. Para algumas amostras, um comportamento não usual foi observado no momento das medidas elétricas onde após uma determinada tensão, diferente para cada amostra, a corrente caía abruptamente.

Palavras-chave: ZnO, *sputtering*, filme fino, XRR, UV-VIS.

ABSTRACT

In this work, we described the structural, morphological, optical and electrical properties of the ZnO thin films undoped and chromium (Cr), copper (Cu), aluminium (Al) doped deposited using magnetron sputtering and co-sputtering method on glasses, Cr and niobium (Nb) substrates. For characterization of the samples were used the X-ray diffraction (XRD), X-ray reflectometry (XRR), UV-Vis spectroscopy in the visible region techniques and IxV plots. This work was divided in two parts, in the study I, ZnO films were grown on glasses substrates and the influence of the substrate temperature, RF power and films thickness at the structural, morphological and optical properties was studied. The results showed that all films grown exhibit characteristic peaks of hexagonal wurtzite phase with axis-c preferential orientation, the films roughness was very influenced by thickness and temperature and the gap energy varied with the films thickness. In the study II, thin films undoped and doped were grown at 300°C on different substrates and the influence of kind of substrate, dopants, dopant concentration on the structural, morphological, optical and electrical properties was studied. Generally, all samples deposited on Cr substrates exhibit resistance lower than the samples deposited on Nb substrates. For some samples, an unusual behavior was observed at the moment of electrical measurements, after any voltage, different for each sample, the current fell abruptly.

Keywords: ZnO, Sputtering, thin films, XRR, UV-VIS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura hexagonal wurtzita, os átomos de Zn são representados por esferas pretas e os átomos de O por esferas cinzas. (COLEMAN e JAGADISH, 2006). .	19
Figura 2. Estruturas cúbicas rock salt (Figura a esquerda) e zinc blende (COLEMAN e JAGADISH, 2006).	20
Figura 3. Padrão de DRX mostrando a dependência da orientação preferencial com a composição do gás (FUJIMURA, NISHIHARA, et al., 1993).	21
Figura 4. Padrão de DRX dos filmes com diferentes espessuras (LIN e HUANG, 2004).	22
Figura 5. Padrão de DRX dos filmes de ZnO depositados sob substratos de vidro em diferentes temperaturas. A melhora da cristalinidade dos filmes com o aumento da temperatura é observada (SINGH, SRINIVASA e MAJOR, 2007).	23
Figura 6. Imagens de MEV dos filmes de ZnO depositados com potência de 100W, 150W, 200W e 250W (LU, HWANG, et al., 2001).	24
Figura 7. Gráfico da largura a meia altura do pico (002) do padrão de DRX dos filmes de ZnO em função da rugosidade da superfície dos substratos (YOSHINO, INOUE, et al., 2000).	25
Figura 8. Curvas de magnetização a temperatura ambiente para diferentes amostras de ZnO (SANYAL, CHAKRABARTI, et al., 2007).	26
Figura 9. a) Curvas de P-E das amostras de Pt/ZnO:Cr/Pt e Pt/ZnO/Pt obtidas a temperatura ambiente b) Curvas M-H obtidas para as amostras $Zn_{0,91}Cr_{0,009}O$ e ZnO. Na inserção é mostrada a magnetização em função da temperatura (LIU, YANG, et al., 2011).	27
Figura 10. Curvas de M-H a) e P-E b) dos filmes de ZnO e ZnO:(6,7%)Cu a temperatura ambiente (LIU, WANG, et al., 2015).	28
Figura 11. Representação do processo de deposição de filmes por sputtering. Íons de argônio Ar^+ (bolas azuis), formados após a colisão com elétrons livres (bolas vermelhas), são acelerados em direção ao ânodo devido a diferença de potencial colidindo os átomos do alvo (bolas verdes e amarelas). No processo, reações químicas podem ocorrer.	30
Figura 12. Ilustração das linhas de campo magnético no sistema de deposição do tipo magnetron sputtering (SILVA, 1999).	31
Figura 13. Esquema de um processo básico de nucleação atômico (OHRING, 1992).	32
Figura 14. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nucleação, crescimento e coalescência de filmes (OHRING, 1992).	33
Figura 15. Tipos básicos de crescimentos de filmes finos (OHRING, 1992).	34
Figura 16. Fotos dos alvos de ZnO obtidos após a sinterização 1100°C/48h.	36
Figura 17. Foto da câmara de deposição após a realização da limpeza, mostrando as fontes RF e DC.	37
Figura 18. Ajuste quadrático do gráfico da taxa média em função da potência aplicada para o alvo de ZnO instalado na fonte RF.	38
Figura 19. Fotos dos filmes obtidos após o processo de crescimento por sputtering. Em (a) os filmes com espessuras diferentes, (b) filmes crescidos com diferentes potências e em (c) os filmes crescidos sob substratos a diferentes temperaturas.	40
Figura 20. Comportamento linear do gráfico da taxa de deposição do alvo de ZnO em função da potência na fonte 'RF'.	42

Figura 21. Condição para que os raios X que incidem sob os planos cristalinos A e B satisfaçam a lei de Bragg.....	43
Figura 22. Esquema da relação entre o ângulo de incidência (θ) com o ângulo crítico (θ_c). ..	44
Figura 23. Curva de reflectometria de raios X para filmes de óxido de zinco dopados com alumínio. No inset é mostrado o ajuste linear do quadrado das posições angulares em função do quadrado da ordem dos máximos de interferência.	46
Figura 24. Esquema de um espectrômetro. Fonte: . Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_UV/vis%C3%ADvel	47
Figura 25. Extrapolação do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ na parte do espectro correspondente a $\alpha h\nu = 0$, para o filme de óxido de zinco dopado com alumínio.	48
Figura 26. Esquema da arquitetura utilizada para a obtenção das curvas I-V das amostras da etapa I. Os contatos elétricos de ouro são representados pelos círculos amarelos.	49
Figura 27. Esquema da arquitetura utilizada para crescer os filmes que foram caracterizados pelas medidas elétricas. Os contatos elétricos de ouro são representados pelos círculos amarelos.	49
Figura 28. Espectro de DRX dos filmes de ZnO de diferentes espessuras (10nm, 25nm, 50nm, 100nm, 250nm e 500nm).	51
Figura 29. Curvas de reflectometria de raios X dos filmes de ZnO crescidos a diferentes temperaturas.....	53
Figura 30. Ajustes lineares ($y = A + B \cdot x$) para os filmes ZnO com espessuras de 25nm, 50nm e 100nm.	54
Figura 31. Curvas de absorbância para os filmes de ZnO com diferentes espessuras. Na inserção são mostrados o gráfico do coeficiente de absorção em função da energia do fóton e as extrapolações feitas para a determinação do gap.....	56
Figura 32. Curvas I-V das amostras de 10nm, 25nm, 50nm e 100nm obtidas com tensão máxima de 40V. Na inserção é mostrado a variação da resistência com a espessura das amostras.	57
Figura 33. DRX dos filmes de ZnO crescidos sob substratos a diferentes temperaturas. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com a evolução da temperatura do substrato.....	58
Figura 34. Curvas de reflectometria de raios X (XRR) para os filmes crescidos em substratos a diferentes temperaturas.....	60
Figura 35. Ajustes lineares ($y = A + B \cdot x$) para os filmes de ZnO crescidos a 30°C, 100°C, 200°C, 300°C e 400°C).	61
Figura 36. Espectro de absorção óptico para os filmes de ZnO crescidos sob substratos a diferentes temperaturas. Na inserção são mostrados os gráficos do coeficiente de absorção em função da energia dos fótons para os filmes de ZnO crescidos sob substratos a diferentes temperaturas.....	63
Figura 37. Curvas I-V das amostras crescida sob substratos a 100°C, 200°C e 300°C.	64
Figura 38. Comportamento da resistividade dos filmes crescidos sob substratos a diferentes temperaturas. Na inserção é mostrado o zoom na região de 100°C a 400°C.	65
Figura 39. Difratoograma de raios X para os filmes de ZnO crescidos com diferentes potências. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com o aumento da potência RF.	66

Figura 40. Curvas de reflectometria de raios X (XRR) para os filmes de ZnO crescidos a diferentes potências (50W, 75W, 100W, 125W, 150W e 175W) na fonte RF.	68
Figura 41. Ajustes lineares ($y = A + B \cdot x$) para os filmes de ZnO crescidos às potências 50W, 75W, 100W, 125W, 150W e 175W.....	69
Figura 42. Espectro de absorção óptica dos filmes de ZnO depositados em diferentes potências. Na inserção é mostrado os gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para os filmes depositados em diferentes potências e os ajustes (linhas tracejadas) para determinação do gap.	71
Figura 43. Comportamento da resistividade dos filmes em função da potência da fonte RF utilizada para depositar os filmes.	72
Figura 44. Padrão de difração de raios-X das amostras de ZnO sob substratos de vidro, Cr e Nb. Na parte inferior do gráfico são mostrados os respectivos padrões característicos.....	73
Figura 45. Curvas de reflectometria de raios X dos substratos. Na inserção do gráfico, a curva de XRR para o vidro é representada pela curva azul, para o Nb pela curva preta e para o Cr pela curva vermelha.	75
Figura 46. Gráfico da FWHM dos filmes de ZnO depositados sob diferentes substratos em função da rugosidade dos substratos. Na inserção são mostrados os ajustes para determinar a rugosidade dos substratos (Nb e Cr)......	76
Figura 47. Curva de XRR do filme de ZnO depositado sob o vidro. No insert é mostrado o ajuste linear do gráfico das posições angulares em função da ordem dos máximos de interferência.	77
Figura 48. Resistividade dos filmes de ZnO depositados sob Cr e Nb em função da tensão de medida. Na inserção são mostradas as curvas do logaritmo da corrente em função da tensão aplicada, um comportamento ôhmico foi observado para as amostras.	77
Figura 49. Padrão de difração de raios X para os filmes de ZnO puros e dopados crescidos sob substratos de vidro. No gráfico o símbolo (*) representa o pico referente ao Cr_2O_3	78
Figura 50. Curvas de reflectometria de raios X para os filmes de ZnO puros e dopados com Cr depositados sob substratos de vidro.....	80
Figura 51. Curvas de absorbância e transmitância (linha pontilhada) para as amostras de ZnO puras e dopadas depositadas sob o substrato de vidro.....	82
Figura 52. Curvas da energia do coeficiente de absorção ($\alpha h\nu$) em função da energia do fóton ($h\nu$). A linha tracejada é a extrapolação ($\alpha h\nu = 0$) utilizada para o cálculo da energia de gap da amostra.	83
Figura 53. Padrão de difração de raios X das amostras de ZnO puras e dopadas depositadas sob substratos de Cr. No gráfico os símbolos (*) e (#) representam os picos associados ao Cr e ao Cr_2O_3 , respectivamente. A linha tracejada representa a posição do pico (002) do ZnO	84
Figura 54. Padrão de difração de raios X dos filmes de ZnO puros e dopados depositados sob substratos de Nb. As linhas tracejadas representam os picos de ZnO, os símbolos (*) e (#) representam os picos relativos ao NbO e Cr_2O_3 , respectivamente.	85
Figura 55. a) Comportamento da curva IxV para as amostras dopadas com Cr e depositadas sobre Nb. b) Resistividade das amostras dopadas com Cr em função da concentração do dopante para as amostras depositadas sobre Nb (curva em preto) e Cr (curva em vermelho).	86
Figura 56. Comportamento da curva IxV para as amostras dopadas com Cr e depositadas sob Cr. Na inserção é mostrada a curva IxV da amostra dopada com 13,9% de depositada sobre o Cr ao aplicar uma tensão de 20V.....	87

Figura 57. Padrão de DRX das amostras puras e dopadas com Cu depositadas sobre o vidro. Os picos (100), (002) e (101) relativos ao ZnO são indicados pelas linhas tracejadas.....	89
Figura 58. Curvas de XRR dos filmes de ZnO dopados com Cu depositados sob substratos de vidro.....	90
Figura 59. Curvas de absorbância e transmitância (linha pontilhada) para as amostras de ZnO puras e dopadas depositadas sob o substrato de vidro. São mostradas as curvas de transmitância das amostras puras (linha preta tracejada) e dopadas com 20% de Cu (linha pontilhada azul).	91
Figura 60. Curvas da energia do coeficiente de absorção ($\alpha h\nu$) em função da energia do fóton ($h\nu$). A linha tracejada é a extrapolação ($\alpha h\nu = 0$) utilizada para o cálculo da energia de gap das amostras.....	92
Figura 61. Padrão de DRX do substrato e das amostras puras e dopadas depositadas sob substrato de Cr. Os picos relativos ao ZnO são representados pelas linhas tracejadas, sendo (100), (002) e (101), respectivamente.	93
Figura 62. Padrão de DRX das amostras puras e dopadas com Cu depositadas sob substratos de Nb.	94
Figura 63. Comportamento da curva IxV para as amostras dopadas com Cu e depositadas sob a) Cr e b) Nb.	95
Figura 64. Padrão de DRX das amostras puras e dopadas com Al depositadas sob substratos de vidro. O pico (002) do ZnO é representado pela linha tracejada.....	97
Figura 65. Curvas de reflectometria de raios x (XRR) das amostras dopadas com Al depositadas sob substratos de vidro. No gráfico nota-se a diminuição mais acentuada para a amostra dopada com 10,1% de Al, resultado desta amostra possuir rugosidade maior do que as demais amostras.	98
Figura 66. Curvas de absorbância e transmitância (linha tracejada) das amostras puras e dopadas com Al depositadas sob substratos de vidro.....	99
Figura 67. Curvas da energia do coeficiente de absorção ($\alpha h\nu$) em função da energia do fóton ($h\nu$). As linhas tracejadas são as extrapolações ($\alpha h\nu = 0$) utilizadas para o cálculo da energia de gap das amostras puras e dopadas com Al.	100
Figura 68. Padrão de DRX das amostras puras e dopadas com Al depositadas sob substratos de Cr. A linha tracejada representa o pico (002) relativo ao ZnO.....	101
Figura 69. Padrão de DRX das amostras puras e dopadas com Al depositadas sob substratos de Nb. O pico (002) é indicado pela linha tracejada.	102
Figura 70. Comportamento da curva IxV para as amostras dopadas com Al e depositadas sob a) Cr e b) Nb.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros utilizados para crescer filmes de ZnO com diferentes espessuras.....	38
Tabela 2. Parâmetros da deposição dos filmes de ZnO crescidos em substratos a diferentes temperaturas.....	39
Tabela 3. Parâmetros utilizados para crescer filmes de ZnO em diferentes potências.....	39
Tabela 4. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede – c e tamanho de cristalito para os filmes de ZnO com diferentes espessuras.	52
Tabela 5. Parâmetros (A e B) do ajuste linear, ângulo crítico (θ_c) em função do ajuste linear e espessura (T) dos filmes de ZnO com diferentes tempos de deposição.	54
Tabela 6. Densidades eletrônica e de massa e rugosidade dos filmes de ZnO de diferentes espessuras.	55
Tabela 7. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede – c e tamanho de cristalito para os filmes crescidos a diferentes temperaturas.....	59
Tabela 8. Parâmetros (A e B) do ajuste linear, ângulo crítico (θ_c) em função do ajuste linear e espessura (T) dos filmes de ZnO depositados sob substratos em diferentes temperaturas.	62
Tabela 9. Densidades eletrônica e de massa e rugosidade dos filmes de ZnO de diferentes espessuras.	62
Tabela 10. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede – c e tamanho de cristalito para os filmes crescidos à diferentes potências RF.	67
Tabela 11. Parâmetros (A e B) do ajuste linear, ângulo crítico (θ_c) em função do ajuste linear e espessura (T) dos filmes de ZnO depositados com diferentes potências.....	69
Tabela 12. Densidades eletrônica e de massa e rugosidade dos filmes de ZnO depositados a diferentes potências.	70
Tabela 13. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede – c e tamanho de cristalito para as amostras ZnO/vidro, ZnO/Cr e ZnO/Nb.....	74
Tabela 14. Parâmetros da caracterização estrutural dos filmes puros e dopados com 13,3% e 13,8% de Cr.....	79
Tabela 15. Espessura, rugosidade e densidades eletrônicas e de massa dos filmes de ZnO puros e dopados com Cr.	81
Tabela 16. Espessura, rugosidade e densidades eletrônicas e de massa dos filmes de ZnO puros e dopados com Cr.	90
Tabela 16. Parâmetros das amostras dopadas com Al obtidos através das curvas de reflectometria de raios X.	99

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
1 INTRODUÇÃO	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 O óxido de zinco (ZnO)	18
2.2 Filmes de ZnO	20
2.3 Propriedades Multiferróicas em filmes de ZnO	25
2.4 Pulverização catódica ou <i>sputtering</i>	28
2.5 Modelos de crescimento de filmes finos	31
3 METODOLOGIA	35
3.1 SÍNTESE DOS FILMES DA ETAPA 1	35
3.1.1 Preparação dos alvos e limpeza dos substratos.....	35
3.1.2 Levantamento da taxa de deposição do alvo de ZnO	36
3.2 SÍNTESE DOS FILMES DA ETAPA 2	41
3.3 Difractometria de raios X	42
3.4 Reflectometria de raios X	44
3.5 Espectroscopia na região do UV-Vis.....	47
3.6 Obtenção das curvas I-V.....	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1 Filmes de ZnO crescidos sob o vidro variando a espessura, a temperatura e a potência	50
4.1.1 Efeito da espessura nas propriedades dos filmes de ZnO.....	50
4.1.2 Efeito da temperatura do substrato nas propriedades dos filmes de ZnO.....	58
4.1.3 Efeito da potência nas propriedades dos filmes de ZnO.....	65
4.2 Efeito da interface nas propriedades estruturais, ópticas e elétricas do ZnO	72
4.3 Efeito da interface nas propriedades estruturais, ópticas e elétricas do ZnO dopado com Cr	78
4.4 Efeito da interface nas propriedades estruturais, ópticas e elétricas do ZnO dopado com Cu	88
4.5 Efeito da interface nas propriedades estruturais, ópticas e elétricas do ZnO dopado com Al	96
5 Conclusões.....	105
6 Perspectivas futuras	106
7 Bibliografia	107

1 INTRODUÇÃO

Recentemente, alguns trabalhos tem verificado a existência de novas propriedades no óxido de zinco (ZnO), como a existência de ordenamentos elétricos, magnéticos e de propriedades memresistivas (memristores). Memristores são o quarto elemento de um circuito elétrico cuja resistência é variável, caracterizados por uma subta mudança na corrente elétrica devido a formação de filamentos metálicos que são criados ou destruídos através de uma diferença de potencial externo. Estas propriedades conferem ao ZnO um grande potencial para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, como as memórias não-voláteis resistivas (RRAM) e também podem ser usadas no desenvolvimento da spintrônica, possibilitando a obtenção de dispositivos mais compactos e eficientes em relação ao consumo de energia. As propriedades memristivas do ZnO vem sendo atribuídas à existência de canais iônicos que crescem ou são destruídos quando submetidos a uma diferença de potencial externo (YANG, GAO, *et al.*, 2011). As propriedades multiferróicas no ZnO, que consistem na coexistência de pelo menos dois ordenamentos ferróicos em uma mesma fase do material, ainda não são muito bem estabelecidas (AMIRI, MOUBAH, *et al.*, 2016). No ZnO, a observação de propriedades multiferróicas é rara, uma vez que a existência de ordenamentos magnéticos espontâneos não é esperada pois os íons Zn^{2+} não possuem elétrons livres no orbital d .

Filmes finos de ZnO puros e dopados podem ser obtidos através de várias técnicas, como spray pirólise, *sputtering*, sol gel, PLD e MBE. A obtenção de filmes pela técnica de *sputtering* (vaporização catódica) apresenta algumas vantagens, por exemplo, por permitir um melhor controle dos parâmetros de deposição quando comparada a técnica de spray pirólise e sol-gel, pela simplicidade e baixo custo se comparado a técnicas avançadas como PLD e MBE. Dentre os parâmetros que afetam os filmes durante a deposição pelo método de *sputtering* destacam-se a pressão de trabalho, a temperatura do substrato (SINGH, SRINIVASA e MAJOR, 2007), o tipo da fonte DC ou RF e a sua potência (LU, HWANG, *et al.*, 2001), a taxa de deposição, a velocidade de rotação (JAYARAMAN, KUWABARA, *et al.*, 2016) e o tipo de substrato (LIM e LEE, 1999).

Desenvolver rotas para a obtenção de filmes finos densos, bem como controlar a presença de defeitos como vacâncias de oxigênio é muito importante para entender a origem e os mecanismos responsáveis pelas propriedades presentes nesse material, uma vez que da

mesma forma que os defeitos podem contribuir com as propriedades magnéticas, estas podem destruir a ferroeletricidade do material. Além disso, o estudo das propriedades ferroelétricas no limite de filmes ultrafinos é muito importante para o desenvolvimento de novos dispositivos baseados no efeito túnel em camadas ferroelétricas. O ZnO também pode ser usado para o desenvolvimento de diodos emissores de luz (LED's), telas luminescentes, células solares, sensores de gás e dispositivos spintrônicos.

Diante das aplicações que estas novas propriedades podem conferir a este material, é de fundamental importância investigar o efeito da interface e da dopagem nas propriedades ópticas e elétricas do ZnO, visto que estes estudos podem ajudar a compreender a origem das propriedades elétricas e magnéticas nestes materiais, bem como melhorar suas propriedades para o desenvolvimento de novas aplicações. As propriedades elétricas e magnéticas de filmes de ZnO são fortemente dependentes do método de preparação e características dos filmes. Entender como os parâmetros de crescimento mudam as características estruturais dos filmes de ZnO é importante para o desenvolvimento de novos dispositivos, assim como entender a origem e o mecanismo responsável por estas propriedades. A influência dos parâmetros acima mencionados nas propriedades do ZnO foram exploradas neste trabalho.

O presente trabalho teve como objetivo principal estudar o efeito da interface e da dopagem nas propriedades de filmes finos de ZnO. Os objetivos específicos foram:

- Preparar filmes finos de ZnO pela técnica *sputtering* e otimizar as condições para a obtenção de filmes finos com baixa porosidade e rugosidade;
- Avaliar a influência do substrato nas propriedades estruturais de filmes de ZnO;
- Verificar a influência do dopante e da sua concentração nas propriedades estruturais e elétricas dos filmes finos de ZnO.

Por fim, esta dissertação está dividida da seguinte forma:

- No capítulo 2, mostramos a fundamentação teórica usada para desenvolver este trabalho. Este capítulo foi dividido em 5 seções, a saber: o óxido de zinco, filmes de ZnO, propriedades muliferróicas em filmes de ZnO, pulverização catódica ou *sputtering* e modelos de crescimento de filmes finos.
- No capítulo 3 falamos sobre metodologia usada na preparação dos filmes finos bem como o procedimento usado para realizar as medidas e interpretar os resultados. Este capítulo foi dividido em 6 seções: síntese dos filmes da etapa I,

síntese dos filmes da etapa II, difratometria de raios X, reflectometria de raios X, espectroscopia na região do UV-Vis e obtenção das curvas I-V.

- No capítulo 4, Resultados e discussões, mostramos e discutimos os resultados obtidos. Este capítulo foi dividido em 5 seções: Filmes de ZnO crescidos sobre o vidro variando a espessura, a temperatura e a potência; Efeito da interface nas propriedades estruturais, ópticas e elétricas do ZnO e do ZnO dopado com Cr, Cu e Al (as 3 últimas seções respectivamente).
- No capítulo 5 mostramos as conclusões obtidas com este trabalho.
- No capítulo 6 mostramos as perspectivas para trabalhos futuros.
- No capítulo 7 mostramos a bibliografia.
- No capítulo 8 (apêndice), acrescentamos uma lista com os trabalhos apresentados em eventos, os artigos submetidos, e os artigos que estão sendo submetidos com os resultados deste trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) é um dos materiais mais estudados das últimas décadas devido ao amplo campo de aplicabilidade deste material. Dentre os óxidos é único que apresenta piroeletricidade e pizeletricidade. Quando dopado com Al este pode apresentar boa transparência com alta condutividade elétrica. Recentemente, têm sido observado em filmes de ZnO dopados com Cr e Cu o comportamento multiferróico com a coexistência de propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas acima da temperatura ambiente (LIU, WANG, *et al.*, 2015; YANG, ZHONG, *et al.*, 2008). A presença de multiferroicidade no ZnO, assim como a origem e o mecanismo de ferroeletricidade e do ferromagnetismo até agora são bastante controversos (AMIRI, MOUBAH, *et al.*, 2016). Entender a origem destas propriedades é fundamental para desenvolver novas aplicações e novos dispositivos.

O ZnO é um semicondutor do tipo-n com um gap direto da ordem de 3,32 eV, a sua estrutura termodinamicamente mais estável é hexagonal wurtzita pertencente ao grupo espacial ($P6_3mc$) com parâmetros de rede $a = 3,24\text{\AA}$ e $c = 5,21\text{\AA}$. Esta estrutura é caracterizada por duas sub-redes de Zn^{2+} e O^{2-} interconectadas entre si, onde os átomos de Zn (ou O) possuem coordenação tetraédrica com átomos de O (ou Zn) (COLEMAN e JAGADISH, 2006) (Figura 1).

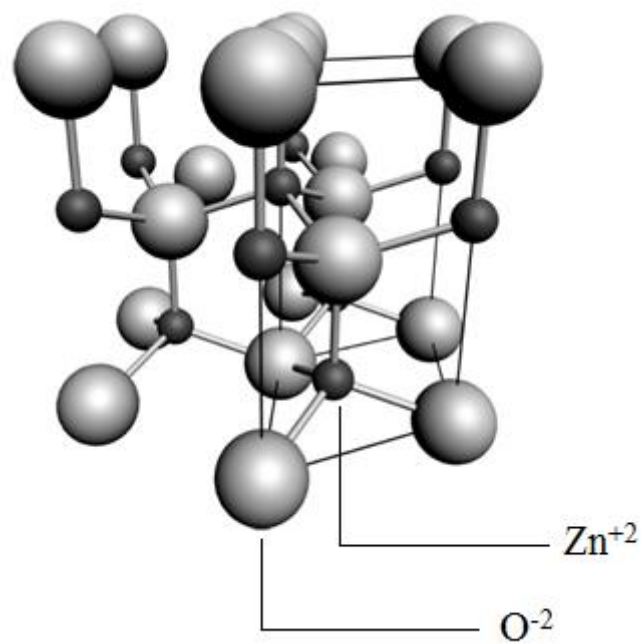


Figura 1. Representação da estrutura hexagonal wurtzita, os átomos de Zn são representados por esferas pretas e os átomos de O por esferas cinzas. (COLEMAN e JAGADISH, 2006).

O ZnO também pode ser encontrado nas estruturas *zinc blende* e *rock salt* (Figura 2), porém estas são estruturas metaestáveis e mais difíceis de obter que a estrutura hexagonal wurtzita. Filmes finos com estrutura *zinc blende* podem ser obtidos quando crescidos em substratos com simetria cúbica e a estrutura *rock salt* é obtida quando o material é submetido a pressões externas acima de 9GPa, neste caso o número de coordenação do Zn (ou O) aumenta de 4 para 6 (LIU e S., 2006).

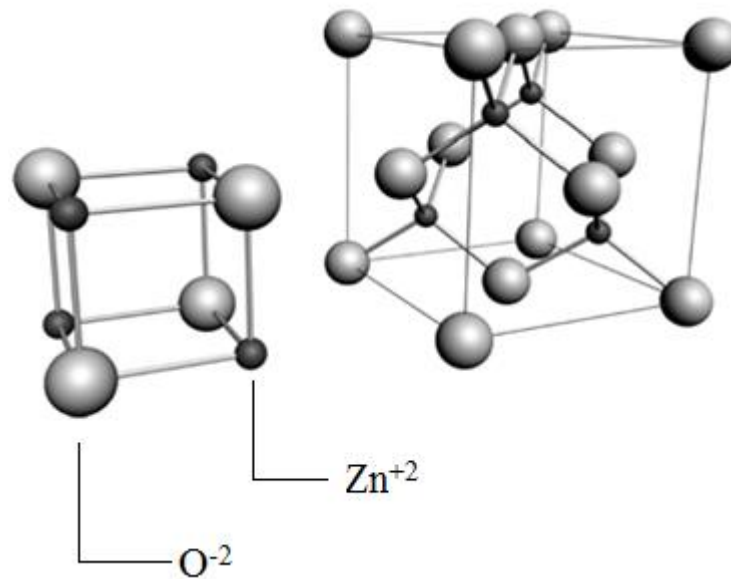


Figura 2. Estruturas cúbicas *rock salt* (Figura a esquerda) e *zinc blende* (COLEMAN e JAGADISH, 2006).

2.2 FILMES DE ZnO

A orientação preferencial em filmes finos está relacionada com a energia livre superficial de cada plano de um cristal, em semicondutores esta energia livre superficial depende fortemente do orbital hibridizado. Para materiais com hibridização sp^3 , cada orbital se distende ao longo da direção [001] na estrutura hexagonal, sendo assim a superfície do filme tende a ser o plano (002) que tem energia livre superficial mínima (FUJIMURA, NISHIHARA, *et al.*, 1993). Parâmetros como concentração de gases O_2/Ar , espessura dos filmes, temperatura do substrato, potência e tipo de substrato influenciam a cristalinidade e morfologia de filmes de ZnO obtidos por *sputtering*.

Fujimura, *et al.* (1993) relatou que a orientação cristalográfica dos filmes de ZnO obtidos por *sputtering* RF está relacionada com a razão do número de íons de Zn para ZnO no plasma. Os filmes são altamente orientados com o plano (002) quando esta razão for mínima, obtida mudando a concentração de gases O_2/Ar (argônio) por 75%Ar/25% O_2 (Figura 3).

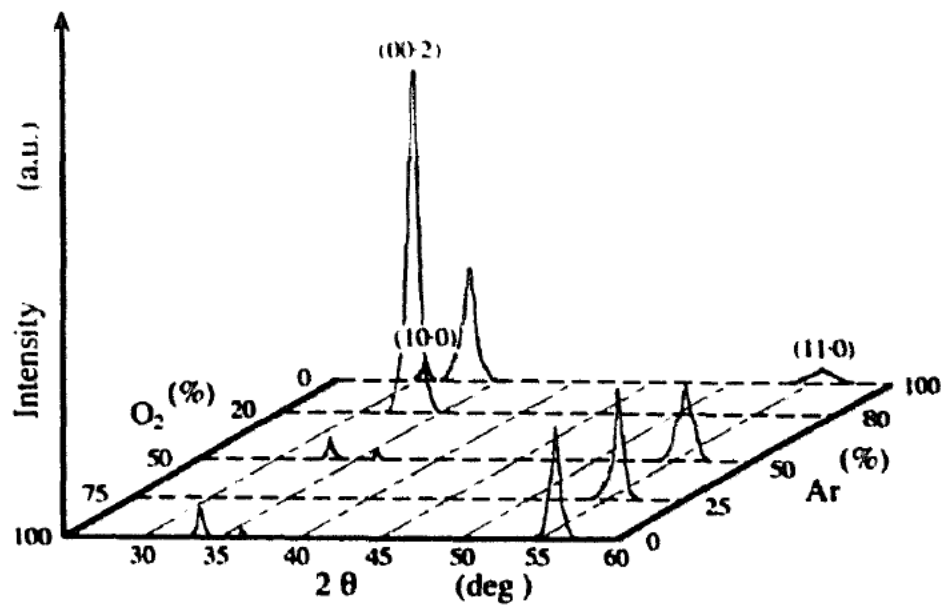


Figura 3. Padrão de DRX mostrando a dependência da orientação preferencial com a composição do gás (FUJIMURA, NISHIHARA, et al., 1993).

Lin e Huang (2004) e Yu, Ma, *et al.* (2005) produziram filmes de ZnO de diferentes espessuras depositados sobre vidro a temperatura ambiente pela técnica *sputtering*. Os filmes obtidos revelaram uma estrutura hexagonal wurtzita com orientação preferencial ao longo do eixo-c (perpendicular ao substrato). Com o aumento da espessura dos filmes, a melhora na cristalinidade dos filmes foi observada (Figura 4). Nos filmes de pequenas espessuras existem muitos centros de nucleação e os pequenos cristalitos produzidos não são capazes de crescer devido ao curto tempo de deposição. No entanto, com o aumento da espessura, cristalitos maiores se formam resultando em uma melhora da cristalinidade.

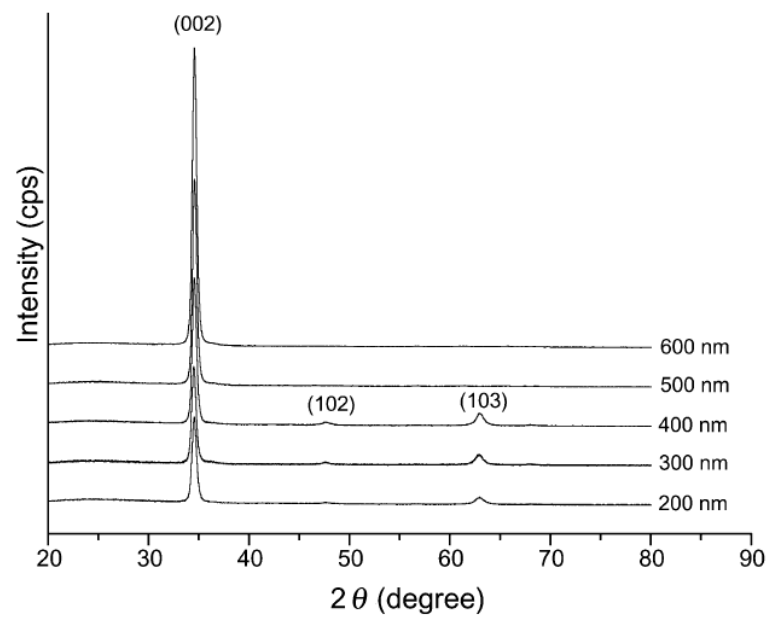


Figura 4. Padrão de DRX dos filmes com diferentes espessuras (LIN e HUANG, 2004).

Singh, Srinivasa e Major (2007) observaram a influência da temperatura do substrato nas propriedades ópticas e estruturais de filmes de ZnO com 600nm de espessura, crescidos sob substrato de quartzo utilizando *sputtering* reativo com uma pressão de trabalho de 7,5 Torr e potência de 400W. Tal estudo relatou que independente da temperatura dos substratos todos filmes exibiram crescimento com orientação preferencial (Figura 5) e, além disso, o aumento da temperatura melhora a cristalinidade dos filmes, reduz a densidade de defeitos e afeta o grau de orientação dos filmes. O valor do gap ótico obtido foi de 3,30 eV para todos os filmes.

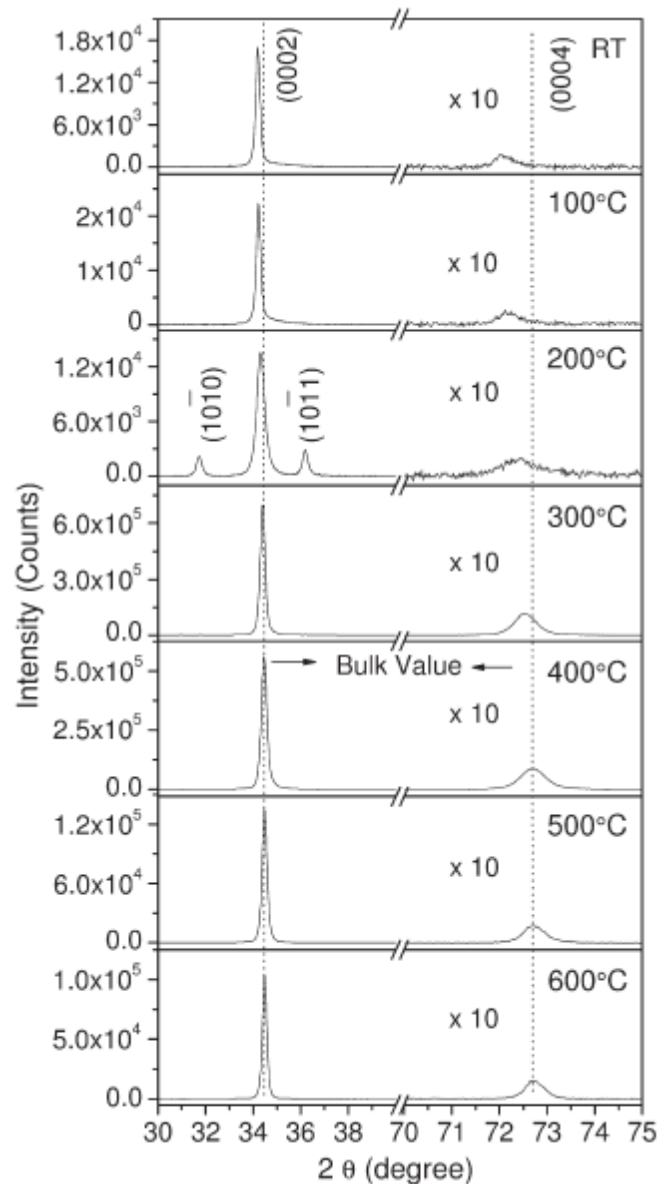


Figura 5. Padrão de DRX dos filmes de ZnO depositados sob substratos de vidro em diferentes temperaturas. A melhora da cristalinidade dos filmes com o aumento da temperatura é observada (SINGH, SRINIVASA e MAJOR, 2007).

A influência da potência nas propriedades ópticas e estruturais de filmes de ZnO produzidos por *sputtering* com pressão de trabalho em torno de 35 e 3mTorr, respectivamente, com variação da potência entre 50 e 200W, foi mostrada no estudo de Lu, Hwang, *et al.* (2001). Observou-se que o aumento da potência aumenta a taxa de deposição em consequência da maior quantidade de íons de argônio que bombardeiam o alvo, fazendo com que estruturas com pequenos grãos sejam formadas. Na Figura abaixo são mostradas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) onde é possível ver a diminuição do tamanho de grão com o aumento da potência.

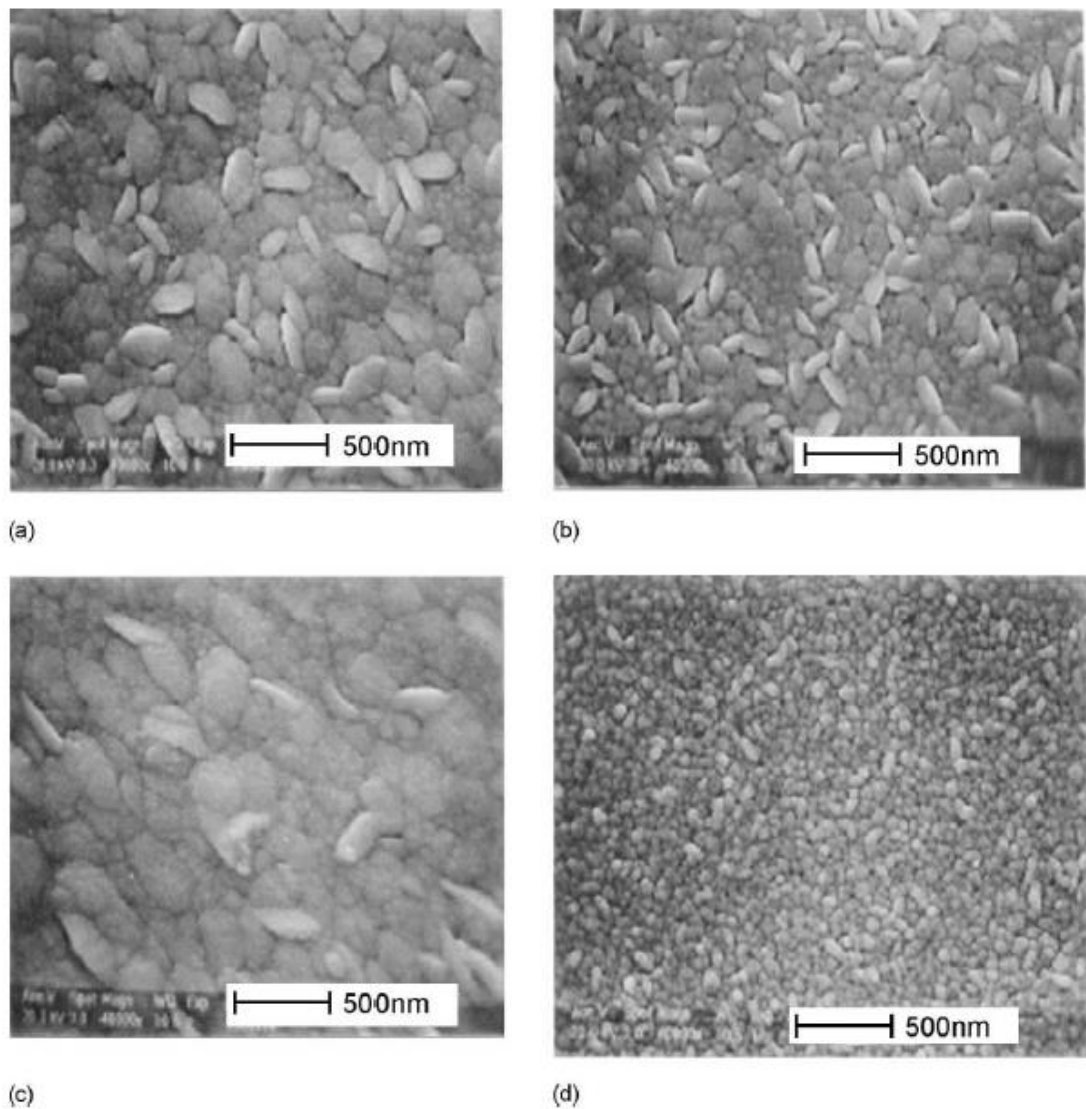


Figura 6. Imagens de MEV dos filmes de ZnO depositados com potência de 100W, 150W, 200W e 250W (LU, HWANG, et al., 2001).

As propriedades de interface no ZnO são conhecidas por alterar sua microestrutura e direção preferencial. Yoshino, Inoue, *et al.* (2000) relataram que a obtenção de filmes finos de ZnO/substrato orientados preferencialmente ao longo do eixo-c está fortemente relacionada com a morfologia e cristalinidade da superfície do substrato. Em tal estudo, filmes finos de ZnO foram depositados por *sputtering* sob substratos de Al, Au, Ni, Cu e vidro. A rugosidade dos filmes foi determinante para a obtenção de filmes com alto grau de cristalinidade (Figura 7), mostrando a dependência da largura à meia altura (FWHM) do pico (002) com a rugosidade dos substratos.

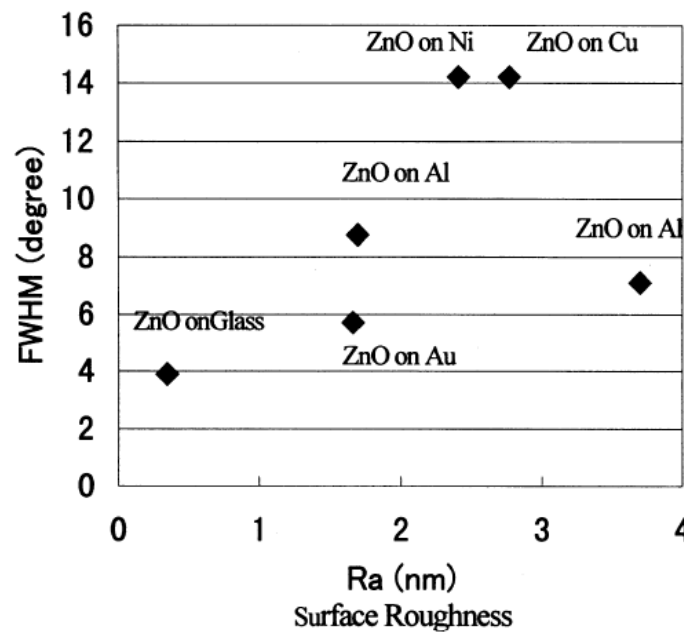


Figura 7. Gráfico da largura a meia altura do pico (002) do padrão de DRX dos filmes de ZnO em função da rugosidade da superfície dos substratos (YOSHINO, INOUE, et al., 2000).

2.3 PROPRIEDADES MULTIFERRÓICAS EM FILMES DE ZNO

Por definição, quando duas ou mais propriedades ferróicas, podendo ser ferroeletricidade, ferroelasticidade e ferromagnetismo, estão presentes em um mesmo material, este é chamado de multiferróico. Poucos materiais, sejam estes naturais ou preparados em laboratório, apresentam propriedades multiferróicas e isto se dá principalmente pelo fato de que as características eletrônicas dos materiais para se obter a ferroeletricidade e o ferromagnetismo (orbitais parcialmente preenchidos ou vazios, respectivamente) serem excludentes (LOIDL, VON e KALVIUS, 2008).

A presença de defeitos como vacâncias (V_O) e átomos de zinco intersticiais (Zn_i) podem ser responsáveis pelo comportamento ferromagnético no ZnO não dopado. Sanyal, Chakrabarti, et al., (2007) relataram a dependência das propriedades magnéticas com defeitos presentes em nanocristais de ZnO. No estudo, foi encontrado que o ZnO exibe um comportamento magnético do tipo paramagnético a temperatura ambiente, mas torna-se ferromagnético devido a presença de vacâncias de oxigênio criadas durante o tratamento térmico (Figura 8).

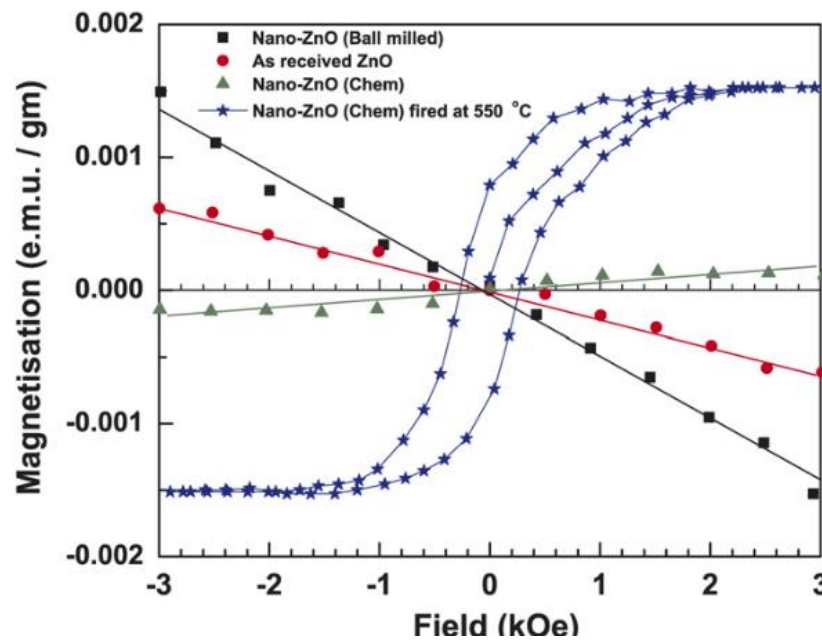
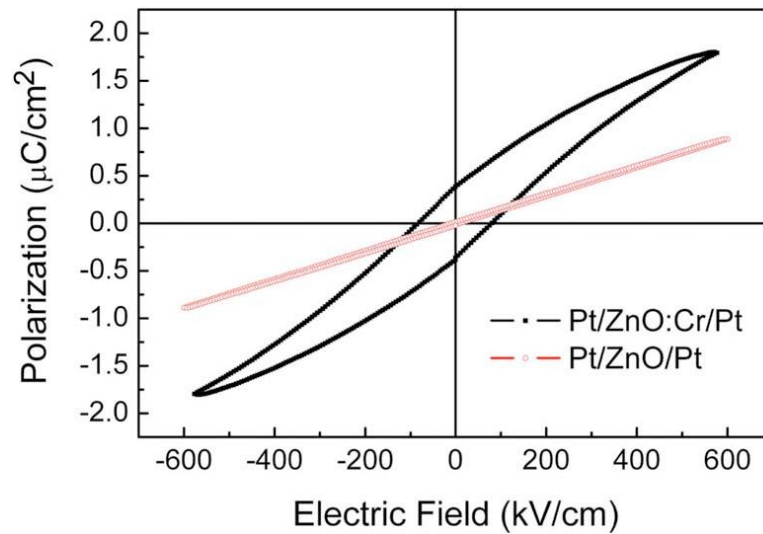


Figura 8. Curvas de magnetização a temperatura ambiente para diferentes amostras de ZnO (SANYAL, CHAKRABARTI, et al., 2007).

Yang, Zhong, *et al.* (2008) estudaram o comportamento multiferróico a temperatura ambiente de filmes finos de ZnO dopados com Cr (ZnO:Cr) depositados sobre Pt preparados através da técnica de *sputtering* reativo. Os filmes obtidos apresentaram simultaneamente comportamento ferromagnético e ferroelétrico. Na Figura abaixo é possível ver a curvas de P-E e M-H para as amostras de ZnO dopada com 9% de Cr.

a)



b)

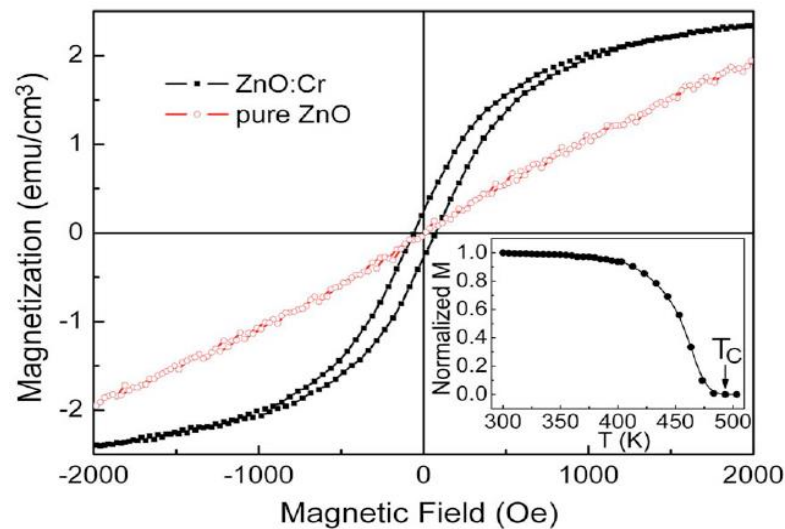
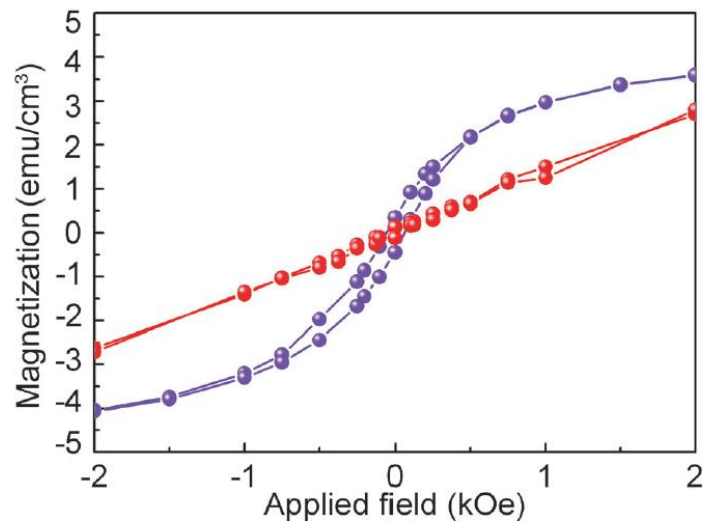


Figura 9. a) Curvas de P-E das amostras de Pt/ZnO:Cr/Pt e Pt/ZnO/Pt obtidas a temperatura ambiente b) Curvas M-H obtidas para as amostras $\text{Zn}_{0.91}\text{Cr}_{0.009}\text{O}$ e ZnO. Na inserção é mostrada a magnetização em função da temperatura (LIU, YANG, et al., 2011).

Liu, *et al.* (2015) investigaram as propriedades multiferróicas de filmes de ZnO dopados com Cu obtidos por *sputtering* sobre substratos de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) e obtiveram resultados que mostram que os filmes de ZnO:Cu são promissores para aplicações em dispositivos multiferróicos. A presença de vacâncias de oxigênio junto com íons de Cu contribuiu para o aumento dos comportamentos ferromagnético (Figura 10-a). Na Figura 10-b é mostrada a curva de polarização elétrica em função do campo elétrico a temperatura ambiente para os filmes de ZnO e ZnO:(6,7%)Cu, uma histerese ferroelétrica foi observada apenas para a amostra dopada.

a)



b)

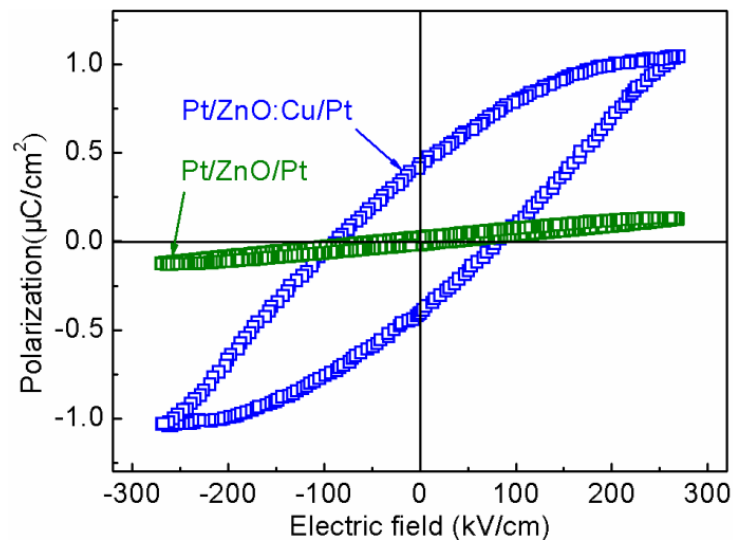


Figura 10. Curvas de M-H a) e P-E b) dos filmes de ZnO e ZnO:(6,7%)Cu a temperatura ambiente (LIU, WANG, et al., 2015).

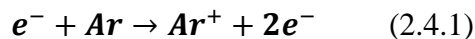
2.4 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA OU SPUTTERING

Sputtering ou vaporização catódica consiste em acelerar íons em direção à superfície do material (alvo) que, por transferência de momento arrancam átomos e/ou aglomerados de átomos do alvo espalhando-os em várias direções. Quando a energia transferida pelos íons aos átomos da superfície do alvo, durante a colisão, for suficiente para quebrar as ligações químicas destes átomos com a superfície do alvo, os átomos são ejetados da superfície do alvo, e são denominados de átomos *sputtered*. A primeira observação do fenômeno de *sputtering* foi feita em 1852 por Grove, que observou que o material do catodo de uma descarga gasosa ‘dc’ estava

sendo depositada sob as paredes internas de uma bomba de vácuo, este fenômeno foi atribuído à ejeção (*sputtering*) de átomos do alvo provocada pelo choque de íons acelerados pela descarga contra a sua superfície.

Basicamente, o sistema *sputtering* consiste de um equipamento contendo uma bomba de vácuo, uma câmara evacuada, alvos para a pulverização, dois eletrodos e os substratos sob os quais serão crescidos os filmes. A bomba de vácuo é uma parte essencial do sistema de *sputtering*, mantendo a câmara sob baixas pressões ($10^{-6} - 10^{-8}$ Torr) ela é responsável por reduzir as impurezas do ambiente de deposição. A pressão alcançada antes da introdução do gás é chamada pressão de base e a pressão alcançada após a introdução do gás, que será utilizado para bombardear a superfície do alvo é a pressão de trabalho.

Para que o processo se inicie é necessário primeiro ionizar um gás, normalmente o argônio (Ar) pelo baixo custo e peso atômico moderado, aplicando uma diferença de potencial entre os eletrodos, fazendo com que os átomos do gás colidam com elétrons livres, podendo resultar em uma nova ionização. O processo de ionização é descrito pela equação:



Neste ponto, os íons de Ar^{+} positivamente carregados são acelerados e colidem com o ânodo (onde o alvo a ser pulverizado está localizado) arrancando átomos da superfície do alvo (Figura 11). Após a colisão, os átomos são ejetados e depositam-se sob a superfície do substrato formando um filme do material pulverizado. A colisão de um elétron livre com o Ar^{+} pode leva-lo a um estado eletronicamente excitado Ar^{*} e, devido a conservação da energia, este novo estado decai rapidamente emitindo um fóton, dando origem à característica mais marcante, um plasma, que é conhecido como *glow discharge* (descarga luminosa) (SILVA, 1999).

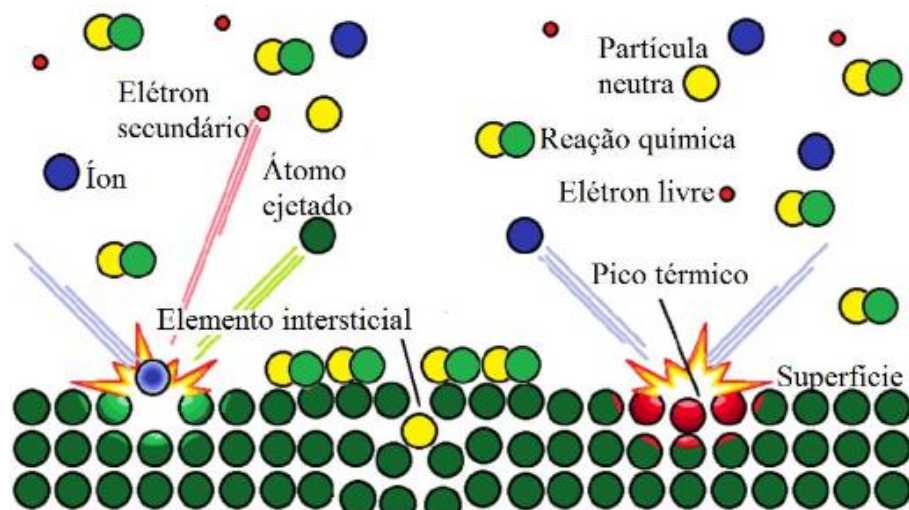


Figura 11. Representação do processo de deposição de filmes por *sputtering*. Íons de argônio Ar^+ (bolas azuis), formados após a colisão com elétrons livres (bolas vermelhas), são acelerados em direção ao ânodo devido a diferença de potencial colidindo os átomos do alvo (bolas verdes e amarelas). No processo, reações químicas podem ocorrer.

O processo de *sputtering* pode ocorrer independente da natureza das partículas incidentes no alvo, estas podem ser átomos, íons, moléculas, fótons ou nêutrons. O processo de deposição por *sputtering* é puramente cinético e independe da carga das partículas utilizadas (ROSSNAGEL, 2002). Normalmente, utiliza-se o bombardeamento de íons com gases inertes como Ar^{2+} e Kr^+ ou com pequenos íons moleculares como N_2^+ e O_2^+ , e a eficiência do processo será dada por:

$$Y = (\text{n}^\circ \text{ de partículas emitidas} / \text{n}^\circ \text{ de partículas incidentes}) \quad (2.4.2)$$

No sistema *sputtering*, o diodo ou fonte é um sistema utilizado para gerar íons e consiste em um ânodo e um cátodo dentro de um sistema de vácuo. A fonte 'DC' é uma fonte de *sputtering* mais elementar, nela o plasma é formado e sustentado a partir de uma descarga diódica 'DC' por uma fonte de alta voltagem. Fontes 'RF' operam de modo diferente, em uma parte do ciclo o cátodo e o ânodo são eletricamente invertidos, fazendo com que o acúmulo de cargas sobre a superfície de um isolante seja neutralizada. Isto permite que materiais isolantes também possam ser depositados, normalmente uma frequência RF de 13.56 MHz é utilizada. Além disso, uma vantagem de sistemas de diodo 'RF' é que a oscilação dos campos no plasma leva a um movimento adicional dos elétrons dentro do plasma, este 'surfe' dos elétrons sobre as ondas de campo elétrico do plasma resulta em uma melhor movimentação, o que aumenta a probabilidade de colisões ionizantes (ROSSNAGEL, 2002).

Para uma maior eficiência, campos magnéticos estáticos corretamente ajustados, localizados paralelamente à superfície do cátodo e gerados por ímãs são utilizados para aprisionar os elétrons, formando um *lopping* de corrente de elétrons em uma região próxima ao cátodo, tal configuração caracteriza o sistema *magnetron sputtering*. Na Figura abaixo é ilustrado como as linhas de indução confinam os elétrons na região próxima ao alvo.

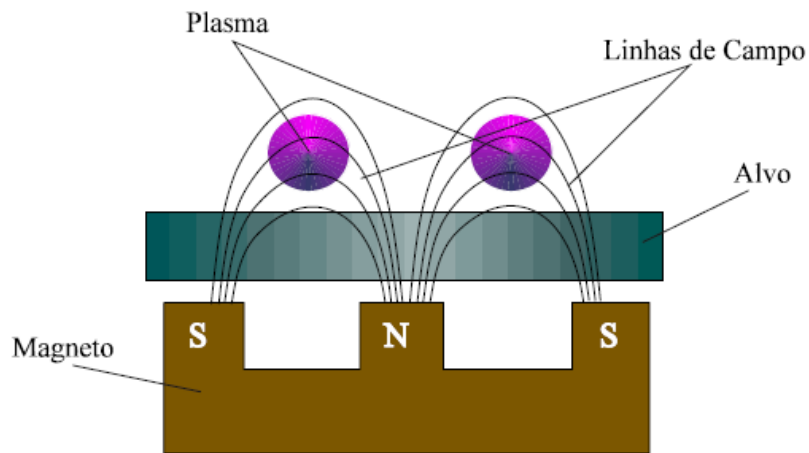


Figura 12. Ilustração das linhas de campo magnético no sistema de deposição do tipo magnetron sputtering (SILVA, 1999).

2.5 MODELOS DE CRESCIMENTO DE FILMES FINOS

No processo de deposição de um filme, o primeiro evento que ocorre é a adsorção, que é o processo em que átomos e moléculas, que interagem dentro de uma região de transição entre a fase gasosa e a superfície do substrato, são aderidos ao substrato. Dois tipos de processo de adsorção podem ocorrer, físicos e químicos, e podem ser diferenciados a depender da intensidade entre as interações atômicas. Após o substrato ser exposto a um vapor incidente, uma distribuição uniforme de aglomerados ou ilhas é observada (nucleação) (OHRING, 1992).

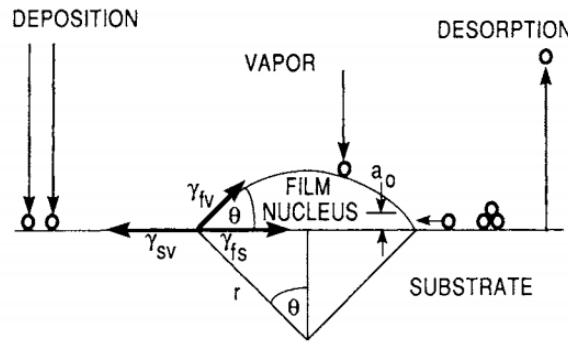


Figura 13. Esquema de um processo básico de nucleação atômico (OHRING, 1992).

A nucleação se inicia quando átomos ou moléculas na fase de vapor colidem com o substrato, criando um núcleo de dimensão média r (Figura 13). A variação de energia livre que acompanha a formação de tal aglomerado é dada por:

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_V + a_1 r^2 \gamma_{fv} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_2 r^2 \gamma_{sv} \quad (2.5.1)$$

Onde ΔG_V é a variação na energia livre por unidade de volume, os γ 's são as tensões interfaciais e os subscritos 's', 'v' e 'f' representam substrato, vapor e filme, respectivamente. O equilíbrio mecânico entre os componentes horizontais das tensões interfaciais é dado pela equação de Young (OHRING, 1992):

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{fv} \cos \theta \quad (2.5.2)$$

O próximo estágio envolve a mistura ou crescimento de ilhas por um fenômeno de coalescência (junção), que em alguns casos acontece no estado líquido, especialmente em substratos que estão submetidos a altas temperaturas. A coalescência diminui a densidade (número) de ilhas resultando no desenvolvimento de uma rede conectada com canais não preenchidos pelo meio. Dando continuidade ao processo de deposição, os canais são preenchidos como mostrado na Figura 14. Essa sequência de eventos ocorre durante os primeiros estágios de deposição, acontecendo tipicamente para os primeiros 100Å da espessura do filme (OHRING, 1992).

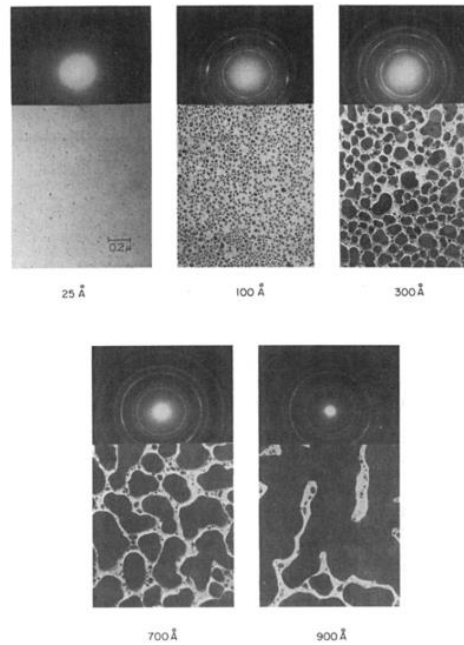


Figura 14. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nucleação, crescimento e coalescência de filmes (OHRING, 1992).

Muitas observações acerca da formação de filmes tem apontado para três modos de crescimento básicos: ilha (ou *Volmer-Weber*), camada (ou *Frank-Van der Merwe*) e crescimento misto camadas/ilhas (*Stranski-Krastanov*). O crescimento do tipo ilha ocorre quando a energia de adsorção E_a for menor que a energia de ligação E_b entre dois átomos, fazendo com que os aglomerados cresçam em três dimensões. Isso acontece quando átomos ou moléculas são mais fortemente ligados um ao outro do que ao substrato. Características opostas são mostradas durante o crescimento do tipo camada. Nesse modo de crescimento, os átomos estão mais fortemente ligados ao substrato do que um ao outro, ou seja, $E_a > E_b$. Neste caso, a primeira camada é então coberta com uma segunda camada de ligações menos fortes. O mecanismo de crescimento *Stranski-Krastanov* é uma combinação intermediária dos dois modos anteriores. Nesse caso, após a formação de uma ou mais monocamadas, o crescimento de camadas subsequentes torna-se desfavorável e ilhas se formam (SILVA, 1999; OHRING, 1992) (Figura 15).

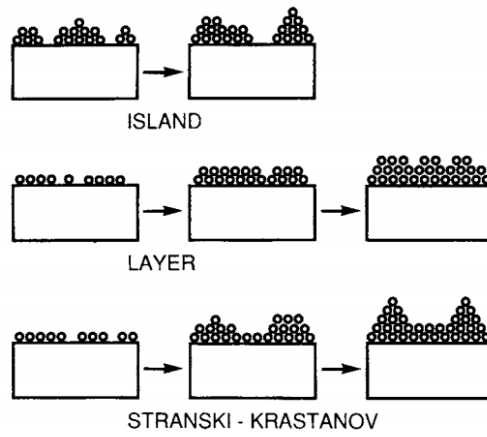


Figura 15. Tipos básicos de crescimentos de filmes finos (OHRING, 1992).

A equação de Young fornece uma maneira para distinguir os três mecanismos de crescimento de um filme (OHRING, 1992). Para o crescimento tipo ilha, $\theta > 0$, portanto:

$$\gamma_{sv} < \gamma_{fs} + \gamma_{fv} \quad (2.5.3)$$

No caso do crescimento tipo camada, $\theta \simeq 0$:

$$\gamma_{sv} \geq \gamma_{fs} + \gamma_{fv} \quad (2.5.4)$$

Por fim, para o crescimento tipo S-K:

$$\gamma_{sv} > \gamma_{fs} + \gamma_{fv} \quad (2.5.5)$$

3 METODOLOGIA

Este capítulo é dedicado a descrição da metodologia aplicada para crescer as amostras, onde os procedimentos de limpeza dos substratos, a medição das taxas de deposição e os parâmetros utilizados para o crescimento dos filmes serão apresentados. Além disso, a descrição das técnicas utilizadas para a caracterização dos filmes também será feita.

Os estudos realizados neste trabalho foram conduzidos em duas etapas. Na primeira os filmes de ZnO foram crescidos diretamente sobre o vidro variando as condições de deposição temperatura, potência da fonte RF e espessura dos filmes. Os estudos nesta etapa foram utilizados para otimizar as condições de crescimento para obtenção dos filmes a serem estudados na segunda etapa. Na segunda etapa, foram crescidos filmes de ZnO sobre diferentes substratos e com diferentes dopantes (Cu, Cr e Al) para investigar os efeitos da interface da dopagem nas propriedades estruturais, ópticas, morfológicas e elétricas dos filmes obtidos. Estes filmes foram crescidos levando em consideração as condições que resultaram em filmes com melhores propriedades estruturais e morfológicas na primeira etapa.

3.1 SÍNTESE DOS FILMES DA ETAPA 1

Nesta seção são descritos o processo de limpeza dos substratos e os parâmetros utilizados para o crescimento dos filmes finos de ZnO puros depositados sobre substratos de vidro. Para a deposição dos filmes utilizou-se como substrato lâminas de vidro de dimensões de 25.4x76.2 mm da marca *Bioslide* com espessuras de 1,2 mm.

3.1.1 Preparação dos alvos e limpeza dos substratos

Os alvos utilizados para crescimento dos filmes de ZnO foram produzidos por reação de estado sólido, usando como material de partida o pó do óxido de zinco com alta pureza (Figura 16). O pó foi prensando utilizando uma pressão de 14 Ton usando um molde com 2'' de diâmetro e levado a tratamento térmico a 1100°C/48h, com moagens intermediárias para garantir uma boa compactação do alvo e obter alvos com 2'' de diâmetro.

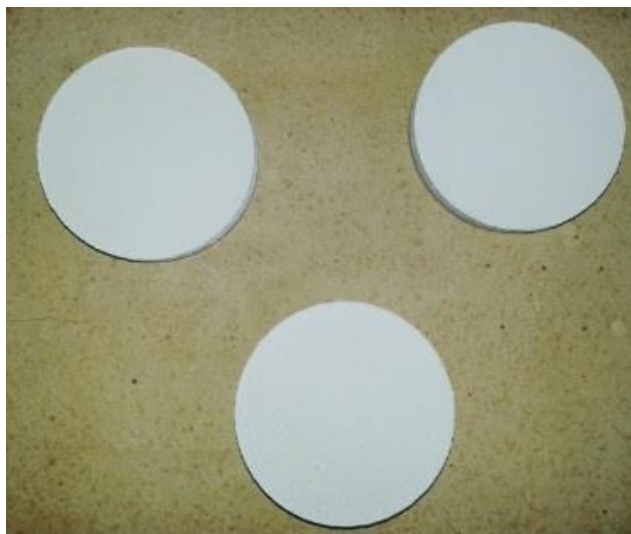


Figura 16. Fotos dos alvos de ZnO obtidos após a sinterização 1100°C/48h.

A limpeza do substrato é uma das principais etapas para o crescimento de filme fino. A presença de impurezas orgânicas e inorgânicas aderidas ao substrato é responsável por degradar a qualidade dos filmes e impedir a sua reprodutibilidade. Para minimizar estes problemas, os substratos foram limpos utilizando dois processos distintos. Os filmes de ZnO crescidos diretamente sobre o vidro foram limpos utilizando o seguinte procedimento:

1. O excesso de sujeira na superfície do substrato foi removido passando uma esponja macia sob a superfície do substrato em fluxo de água corrente;
2. Em seguida, os substratos foram lavados em água destilada;
3. Os substratos imersos em ácido nítrico HNO_3 foram colocados em um banho ultrassônico por 30 minutos para remover resíduos inorgânicos;
4. Os substratos foram lavados novamente com água destilada;
5. Os substratos foram lavados em acetona em banho ultrassônico por 10 min, para remoção dos resíduos orgânicos;
6. Os substratos foram então secos e instalados no *sputtering* para crescimento dos filmes.

3.1.2 Levantamento da taxa de deposição do alvo de ZnO

Após a instalação do alvo e limpeza apropriada (Figura 17), a câmara de deposição foi submetida a um condicionamento no qual, após ligar a bomba de vácuo, a câmara foi mantida em vácuo durante 4h, durante este período, a temperatura da câmara de deposição foi mantida a 200°C, visando contribuir para a gaseificação da água adsorvida e de quaisquer vestígios orgânicos decorrentes do processo de limpeza da câmara. Para a limpeza dos alvos, um processo de deposição com o *shutter* fechado foi realizado por um período de 5min com potência de

100W e pressão de trabalho de 15mTorr, isto garantiu que apenas as camadas mais externas dos alvos fossem retiradas e se depositassem sob as paredes dos *shutters*. A seguir serão descritos os cálculos das taxas de deposição dos alvos.

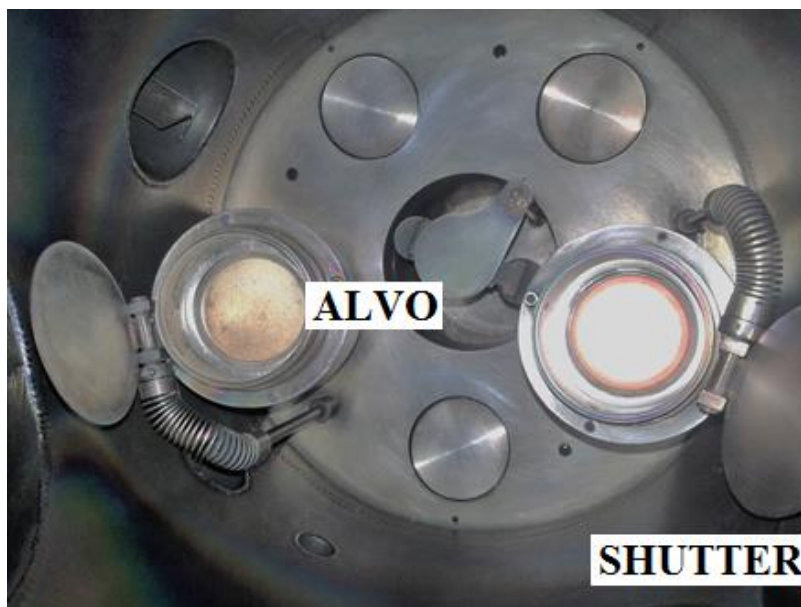


Figura 17. Foto da câmara de deposição após a realização da limpeza, mostrando as fontes RF e DC.

Antes de crescer os filmes foi realizado um estudo das taxas de deposição em função da potência. Tal estudo foi realizado sem o aquecimento da câmara, sob pressão de aproximadamente 10^{-7} Torr. O levantamento das taxas de deposição foi feito utilizando uma balança de quartzo que mostra tanto a espessura do filme que está sendo depositado quanto a taxa instantânea de deposição. No entanto, devido à alta flutuação da taxa de deposição para o alvo de ZnO, a taxa instantânea não foi utilizada e o cálculo da taxa de deposição média foi realizado levando em conta a espessura depositada e o tempo de deposição.

A pressão de trabalho foi fixada em 3mTorr e uma taxa de fluxo de Ar de 10 sccm, para cada potência utilizada foram feitas 10 medidas da espessura depositada a cada intervalo de 10 segundos de deposição. Neste trabalho foram utilizadas potências no intervalo de 25W à 150W RF. O gráfico da taxa média em função da potência foi feito com suas respectivas incertezas e a curva obtida foi ajustada com uma função quadrática (Figura 18).

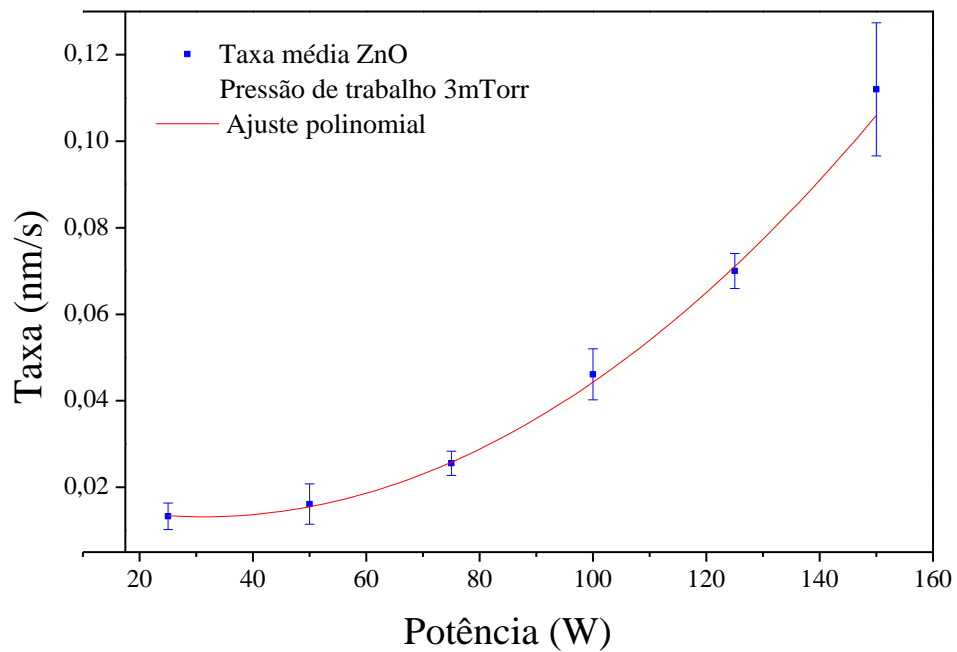


Figura 18. Ajuste quadrático do gráfico da taxa média em função da potência aplicada para o alvo de ZnO instalado na fonte RF.

Após o levantamento das taxas, foram escolhidas três configurações de deposição. Na primeira, objetivou-se crescer filmes de diferentes espessuras sem aquecimento dos substratos e com uma potência de 100W. Os parâmetros da deposição são mostrados na tabela abaixo.

Tabela 1. Parâmetros utilizados para crescer filmes de ZnO com diferentes espessuras.

Parâmetros de deposição dos filmes crescidos com diferentes tempos de deposição			
Espessura (nm)	Tempo (min)	Voltagem (V)	Tune, load (%)
10	¹ 3'37"	139	29, 52
25	9'4"	224	31, 43
50	18'6"	220	31, 41
100	36'14"	232	31, 43
250	90'34"	231	31, 42
500	181'9"	236	31, 42

Na segunda configuração, filmes com espessura estimada em 100nm e potência de 100W foram crescidos em substratos a diferentes temperaturas. Neste caso, o tempo de deposição foi mantido fixo em 36min e 14s (Tabela 2).

¹ Onde 3'37" lê-se 3 minutos e 37 segundos.

Tabela 2. Parâmetros da deposição dos filmes de ZnO crescidos em substratos a diferentes temperaturas.

Parâmetros de crescimento dos filmes crescidos a diferentes temperaturas			
Espessura (nm)	Temperatura (°C)	Voltagem (V)	Tune, load(%)
100	100	225	30, 47
100	200	218	30, 42
100	300	215	32, 39
100	400	223	31, 41

Na terceira configuração, filmes de ZnO com espessuras estimadas em 100 nm foram crescidos sem aquecimento com diferentes potências. Neste caso, o tempo de deposição precisou ser ajustado para assegurar que a espessura de 100 nm fosse mantida para todos os filmes, os parâmetros utilizados são mostrados na tabela abaixo.

Tabela 3. Parâmetros utilizados para crescer filmes de ZnO com diferentes potências.

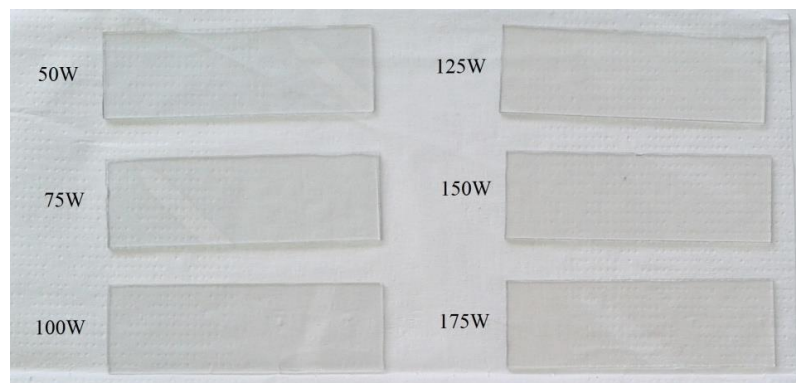
Parâmetros de deposição de filmes de ZnO crescidos com diferentes potências e tempos de deposição			
Potência (W)	Tempo (min)	Voltagem (V)	Tune, load(%)
50	103'31''	141	30, 46
75	65'12''	170	30, 46
100	36'14''	165	31, 35
125	23'48''	216	30, 46
150	15'9''	220	30, 46
175	10'5''	241	30, 46

Na Figura abaixo são mostradas fotos dos filmes obtidos através das três configurações escolhidas.

(a)



(b)



(c)

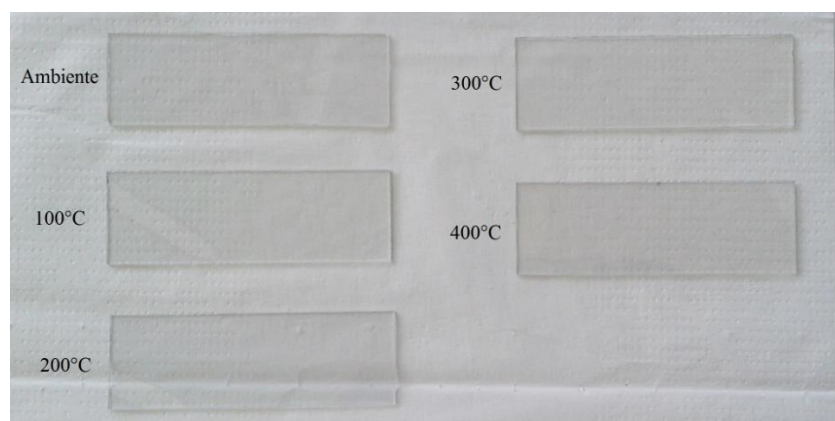


Figura 19. Fotos dos filmes obtidos após o processo de crescimento por *sputtering*. Em (a) os filmes com espessuras diferentes, (b) filmes crescidos com diferentes potências e em (c) os filmes crescidos sob substratos a diferentes temperaturas.

3.2 SÍNTESE DOS FILMES DA ETAPA 2

Nesta seção são descritos o processo de limpeza dos substratos e os parâmetros utilizados para o crescimento dos filmes finos de ZnO puros e dopados crescidos sobre substratos de vidro, cromo (Cr) e nióbio (Nb). Os substratos do tipo Vidro/Cr e Vidro/Nb foram preparados pelo sistema *sputtering*.

Os substratos de Cr e Nb foram depositados à temperatura ambiente sobre o vidro, que foram limpos utilizando o procedimento descrito a seguir:

1. As lâminas de vidro foram mergulhadas em uma solução (piranha) de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, 4:1, para a remoção de gorduras presentes nas lâminas, agitando com o ultrassom por 10 minutos;
2. As lâminas foram retiradas da solução e enxaguadas com água corrente por 3 minutos;
3. As lâminas de vidro foram mergulhadas em um béquer contendo apenas água por mais 3 minutos;
4. As lâminas de vidro foram retiradas do béquer e estas foram imersas em uma solução de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, 1:1:5, para a remoção de metais presentes na superfície, agitando com o ultrassom por 10 minutos;
5. Repetiu-se as etapas 2 e 3.

Após o processo de limpeza, as lâminas foram imersas em álcool isopropílico até instantes antes de serem instaladas na câmara de deposição.

Na deposição dos filmes da etapa 2, a câmara passou por um processo de limpeza e condicionamento semelhante ao descrito na seção 3.1.2. Novamente o alvo cerâmico de ZnO foi instalado na fonte 'RF' e os alvos metálicos na fonte 'DC'.

Em virtude da grande deterioração dos alvos utilizados na etapa 1, nesta segunda etapa foram utilizados novos alvos que também tiveram suas taxas de deposição aferidas. Um comportamento linear da taxa de deposição foi observado (Figura 20). A diferença no comportamento da taxa de deposição para os alvos utilizados na etapa I e II (Figuras 18 e 20) provavelmente se deve às diferenças no modo de preparação dos mesmos, onde foi possível observar diferenças na porosidade dos alvos.

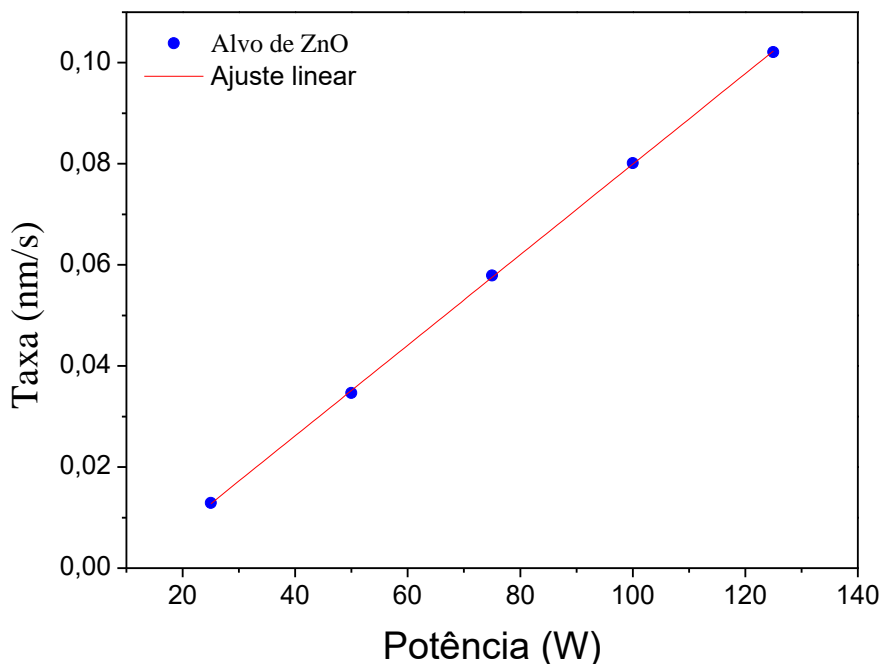


Figura 20. Comportamento linear do gráfico da taxa de deposição do alvo de ZnO em função da potência na fonte 'RF'.

Levando em consideração os melhores parâmetros para o crescimento de filmes finos de ZnO orientados com baixa porosidade e rugosidade, obtidos na etapa 1, objetivou-se crescer filmes de ZnO com espessuras de 100nm a 300°C. Neste estudo, filmes de ZnO puros e dopados com Cr, Cu e Al foram depositados sob substratos de vidro, Cr e Nb. Para variar a concentração do dopante nas amostras, a potência da fonte 'DC' foi modificada entre as deposições.

3.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

No presente trabalho, a difração de raios X foi utilizada para a caracterização, determinação de estrutura, grau de cristalinidade, tamanho dos cristalitos e parâmetros de rede da célula unitária dos filmes obtidos. O fenômeno da difração ocorre quando uma onda é espalhada por um obstáculo com dimensões da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda (CALLISTER, 2002). Os raios X são utilizados por terem comprimentos de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias entre os átomos da estrutura cristalina (CULLITY e STOCK, 2001).

Ao atingir um material, parte do feixe de raios X é espalhada por íons e elétrons em todas as direções. Quando a diferença de caminhos entre os feixes incidentes e espalhados for

um múltiplo inteiro do comprimento de onda, ocorre uma interferência construtiva resultando em um pico no padrão de difração (Figura 21).

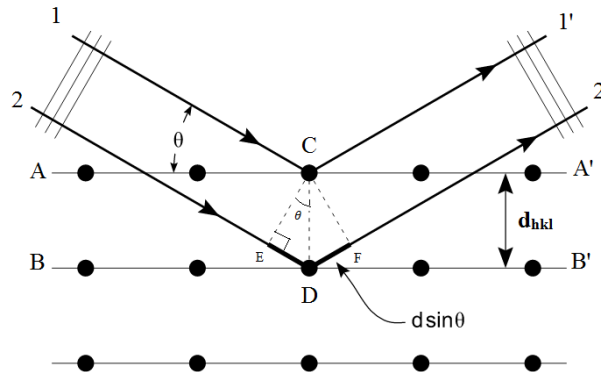


Figura 21. Condição para que os raios X que incidem sob os planos cristalinos A e B satisfaçam a lei de Bragg.

Os ângulos onde ocorrem os picos de difração são descritos pela lei de Bragg através da equação:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.3.1)$$

Onde n representa a ordem da reflexão correspondente, d_{hkl} é o espaçamento interplanar e sua forma depende da simetria da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência. Cada material possui padrão de difração de raios X (DRX) caracterizado pela intensidade e localização dos picos (KITTEL, 2006).

A partir do espectro de difração de raios X é possível estimar o valor do parâmetro de rede c e também o tamanho de cristalito, através da equação de Scherrer (CHAVES, 2014):

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.3.2)$$

Onde λ é o comprimento de onda incidente, β é o valor da largura a meia altura (FWHM) do pico e θ é o ângulo de Bragg. O fator 0,9 está associado ao formato esférico dos cristalitos.

Neste trabalho, o padrão de difração de raios X (DRX) dos filmes de ZnO foi feito usando o difratômetro Bruker *D8-advanced* com detector linear (*linskeye*) de 192 canais com fenda de 0,6mm, operando com tensão de aceleração de 40kV e corrente 40 mA. As medidas foram feitas no modo contínuo ($\theta - 2\theta$) com steps de $0,018^\circ$ e tempo de contagem de 0,5s no intervalo de 20 à 80° .

3.4 REFLECTOMETRIA DE RAIOS X

A técnica de reflectometria de raios X foi usada neste trabalho para a análise das superfícies e interfaces. A reflectometria de raios X é uma técnica não destrutiva que permite estimar espessura, densidade de massa, densidade eletrônica e rugosidade de filmes finos, independentemente de serem cristalinos ou amorfos, com camadas simples ou multicamadas, uma vez que a técnica não é sensível à estrutura cristalina e depende apenas da densidade eletrônica do filme (CASTRO, 2010; CHRISTIANO, 2012).

Nesta técnica, o feixe de raios X incide sobre a superfície da amostra com um ângulo rasante (θ) (definido como o ângulo entre o feixe incidente e a superfície do filme), sendo a intensidade dos raios X refletidos specularmente pela amostra monitorada por um detector posicionado em um ângulo de abertura 2θ com relação ao feixe incidente. A condição para que se verifique a reflexão externa total é que o ângulo de incidência seja menor que o ângulo crítico (θ_c) (ângulo limite para a reflexão total) (Figura 22) (GIBAUD, 1999). Os máximos de interferência, chamados de franjas *Kiessig*, observados no gráfico são resultados da interferência das ondas refletidas a partir das interfaces superior e inferior do filme (Figura 22).

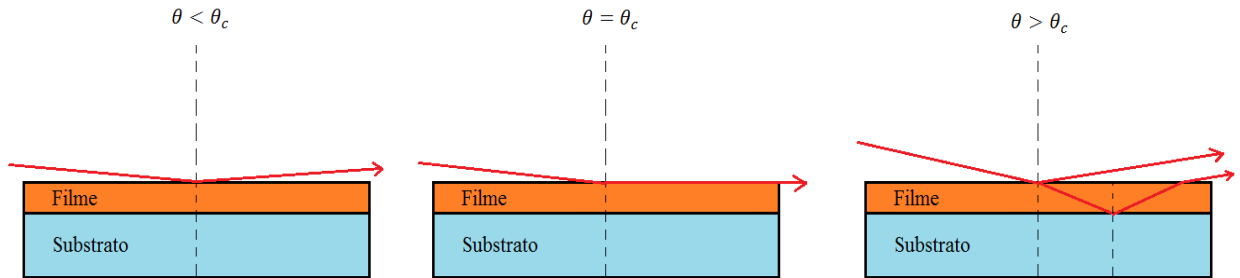


Figura 22. Esquema da relação entre o ângulo de incidência (θ) com o ângulo crítico (θ_c).

O índice de refração para comprimentos de onda de raios X para a grande maioria dos sólidos é menor que 1 e pode ser dado por (GIBAUD, 1999; TOLAN, 1999):

$$\eta = 1 - \delta - i\beta \quad (3.4.1)$$

Onde δ e β são os coeficientes de dispersão e absorção, respectivamente, definidos como (GIBAUD, 1999):

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_e \quad (3.4.2) \quad \text{e} \quad \beta = \frac{\mu\lambda}{4\pi} \quad (3.4.3)$$

Onde r_e é o raio eletrônico clássico ($r_e = 2.8 \times 10^{-5} \text{ \AA}$), ρ_e é densidade eletrônica do material, λ o comprimento de onda e μ é o coeficiente de atenuação linear.

O ângulo crítico pode ser obtido aplicando a lei *Snell* na interface ar-vidro, que na ausência de absorção resulta:

$$\cos \theta = 1 - \delta \quad (3.4.4)$$

Para pequenos ângulos², o ângulo crítico pode ser calculado por:

$$\theta_c^2 = 2\delta \quad (3.4.5)$$

A densidade eletrônica pode ser obtida combinando as equações (3.4.2) e (3.4.5):

$$\rho_e = \frac{\theta_c^2 \pi}{\lambda^2 r_e} \quad (3.4.6)$$

A densidade eletrônica e a densidade de massa se relacionam através da equação:

$$\rho_m = \frac{\rho_e A}{N_A Z} \quad (3.4.7)$$

Onde A é o número de massa, Z o número atômico e N_A a constante de Avogrado.

A espessura dos filmes pode ser calculada a partir da distância entre as franjas de interferência, como exemplo é mostrado uma curva de reflectometria de raios X (Figura 23) e o ajuste realizado para o cálculo da espessura de um filme de óxido de zinco dopado com alumínio (ZnO:Al).

A condição para a refletividade máxima pode ser expressa por uma equação análoga à lei de Bragg, mas modificada pela influência da refração, descrevendo as posições angulares (θ_{im}) em função dos máximos de intensidade de ordem m , dada por (PIETSCH, HOLÝ e BAUMBACH, 2004):

$$\theta_{im}^2 - \theta_c^2 = m^2 \left(\frac{\lambda}{2T} \right)^2 \quad (3.4.8)$$

λ é o comprimento de onda dos raios-x e T é a espessura dos filmes. O ângulo crítico (θ_c) é considerado o valor para o qual a intensidade do primeiro pico, no gráfico da intensidade refletida em função da posição angular, decai pela metade (CHRISTIANO, 2012; PIETSCH, HOLÝ e BAUMBACH, 2004). É possível obter o valor da espessura (T) e do ângulo crítico (θ_c) através do gráfico das posições angulares ao quadrado (θ_{im}^2) em função da ordem (m^2) dos máximos de intensidade. A curva obtida é uma reta (inserção da Figura 23) cujos coeficientes angulares e lineares fornecem a informação sobre a espessura dos filmes e o ângulo crítico respectivamente.

² Para ângulos pequenos a série de Taylor para o cosseno resulta em $\cos \theta = 1 - \frac{\theta^2}{2}$.

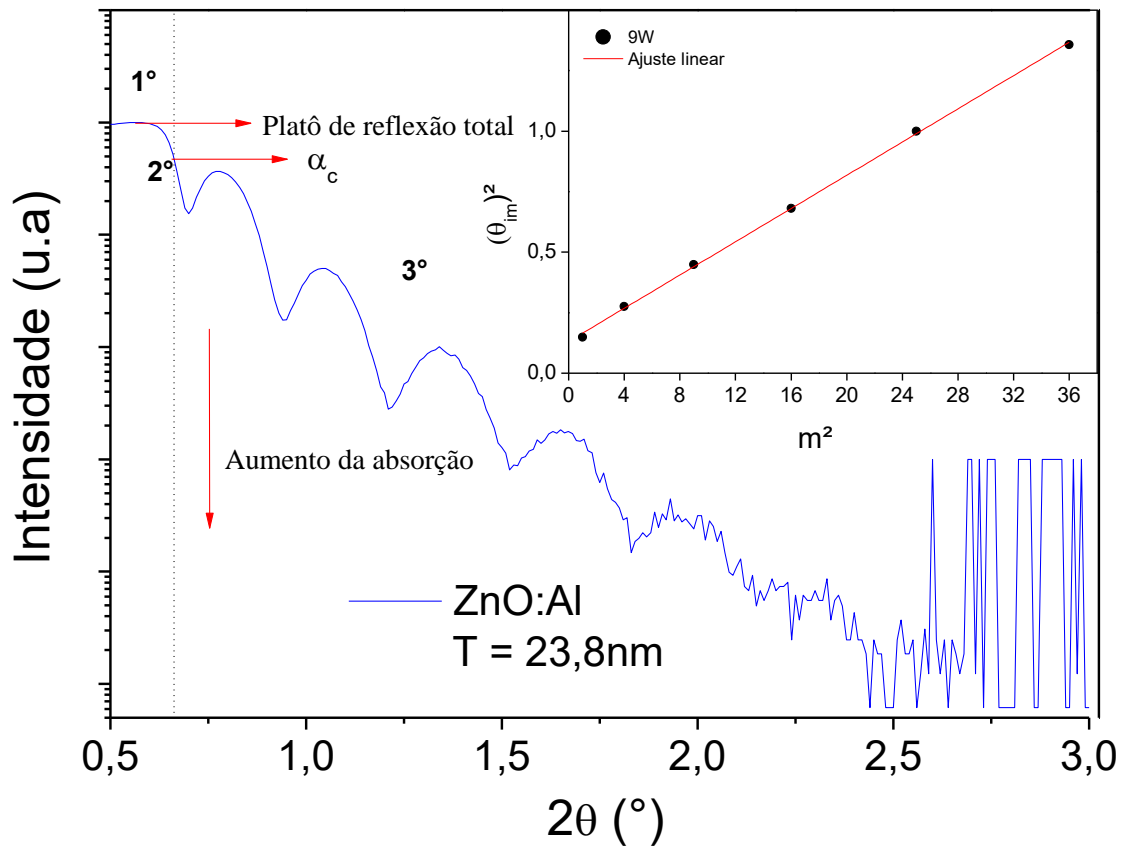


Figura 23. Curva de reflectometria de raios X para filmes de óxido de zinco dopados com alumínio. No inset é mostrado o ajuste linear do quadrado das posições angulares em função do quadrado da ordem dos máximos de interferência.

A curva de refletividade pode ser dividida em três partes. Na primeira, que ocorre para ângulos menores que o ângulo crítico, observa-se um **platô** na intensidade refletida, nesta região o feixe que incide sobre o filme é completamente refletido ($R = 1$). Com o aumento do ângulo de incidência, uma **diminuição abrupta** (segunda parte) irá ocorrer quando este atingir o ângulo limite para a reflexão total (θ_c). Prosseguindo com o aumento do ângulo de incidência, uma diminuição da intensidade refletida com a **lei de potência** ($1/\theta^4$) é observada na região onde ($\theta > \theta_c$) (terceira parte), que ocorre devido ao aumento da penetração e consequentemente um aumento da absorção (GIBAUD, 1999; SOARES, 2012).

A rugosidade pode ser estimada utilizando a aproximação cinemática, desprezando as reflexões múltiplas e restringindo aos valores de ângulos dos máximos de reflexão longe do ângulo crítico. Nesta aproximação, a rugosidade pode ser modelada pela equação (3.4.9) (PIETSCH, HOLÝ e BAUMBACH, 2004):

$$R(T)_{exp} = I_i R_{flat} \exp(-Q_z^2 \sigma^2) \quad (3.4.9)$$

Onde I_i é intensidade dos raios-X incidente, $R(T)_{exp}$ é a intensidade refletida, R_{flat} é a refletividade da superfície sem rugosidade dada por $R_{flat} = \left| \frac{1-n^2}{4 \sin^2 \theta_i} \right|^2$, Q_z é a componente perpendicular do vetor transferência de momento dada por $Q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ e σ é a rugosidade.

As medidas de reflectometria de raios-X (XRR) foram realizadas utilizando um difratômetro *Bruker D08 Advance*, usando radiação Cu-K α , medidas com passo de 0,017° operando com tensão de aceleração de 30kV e corrente 10 mA.

3.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VIS

A técnica espectroscopia na região do UV-Vis, é uma técnica de caracterização óptica que permite a análise das propriedades de refletância, transmitância e absorbância do material desejado em função do comprimento de onda. Nela, uma fonte de radiação incide ondas eletromagnéticas da faixa do ultravioleta ao infravermelho próximo (Figura 24), em virtude das transições eletrônicas estarem situadas nesta região, sobre o material posicionado no caminho óptico do aparelho. A luz transmitida é então detectada por um fotodetector e um software gera um gráfico da absorbância em função do comprimento de onda λ .

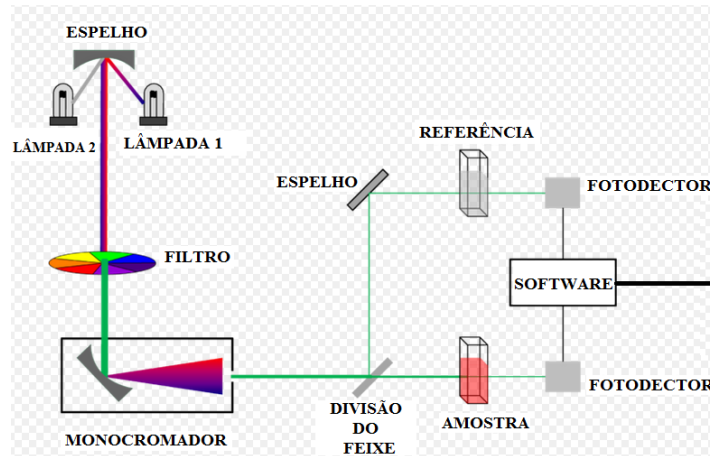


Figura 24. Esquema de um espectrômetro. Fonte: . Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_UV/vis%C3%ADvel

Através da análise desta técnica é possível estimar o valor do gap óptico dos filmes a partir da equação de Tauc (SALEH, SAEED, *et al.*, 2012) (Equação 3.5.1), mostrada a seguir.

$$(\alpha h\nu)^{1/r} = B(h\nu - E_g) \quad (3.5.1)$$

O coeficiente de absorção óptico α é dado por $2.303\left(\frac{A}{T}\right)$, sendo (A) absorbância e T a espessura do filme, $h\nu$ é a energia do fóton, B é uma constante de proporcionalidade, E_g é a energia de gap óptico do material. O termo banda de gap refere-se à diferença de energia entre o topo da banda de valência e o início da banda de condução, para a qual os elétrons podem ser promovidos e a energia mínima necessária para que isto ocorra é denominada energia de gap E_g . Para os semicondutores, isto irá ocorrer na região de forte absorção, sendo para o ZnO em comprimentos de onda próximo de 400nm. Para transições diretas entre a banda de valência e a banda de condução, assume-se $r = \frac{1}{2}$, e para transições indiretas $r = 2$.

A energia de gap foi obtida pela extrapolação do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ na parte do espectro correspondente a $\alpha h\nu = 0$, como ilustrado na Figura 25.

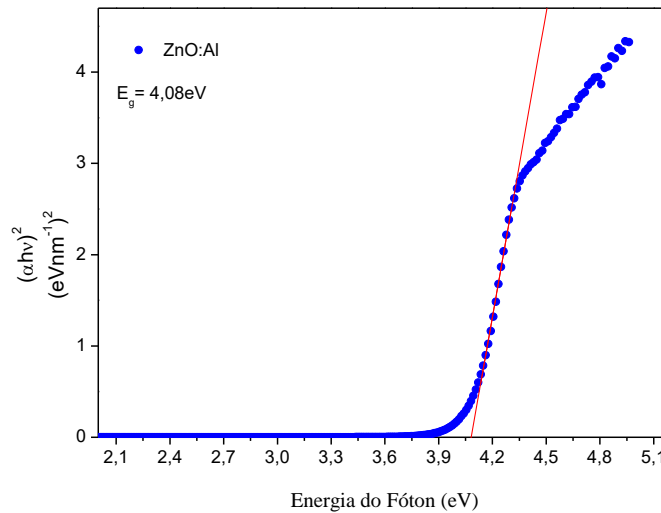


Figura 25. Extrapolação do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ na parte do espectro correspondente a $\alpha h\nu = 0$, para o filme de óxido de zinco dopado com alumínio.

Para realização das medidas nesta região, foi utilizado o espectrômetro UV-Vis VARIAN modelo CARY 50, através do qual se obteve espectros nos modos de absorbância do substrato e filme fino na região espectral de 250nm a 800nm.

3.6 OBTENÇÃO DAS CURVAS I-V

As curvas I-V foram obtidas através do método das duas pontas utilizando uma fonte de tensão-corrente Keysight B2901A da Agilent e, para isto as amostras foram preparadas de duas maneiras diferentes. Nas amostras da etapa I, contatos elétricos na forma de tiras (Figura 26)

foram feitos sob os filmes de ZnO através da deposição de um filme de 50nm de ouro, utilizando um *sputtering* de bancada.

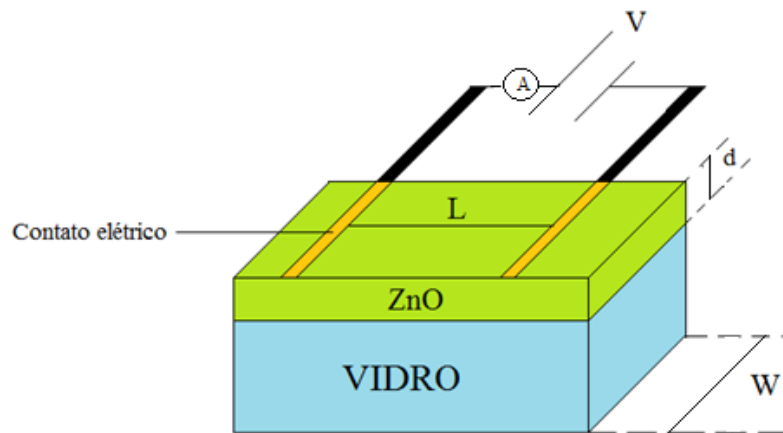


Figura 26. Esquema da arquitetura utilizada para a obtenção das curvas I-V das amostras da etapa I. Os contatos elétricos de ouro são representados pelos círculos amarelos.

As amostras da etapa II foram preparadas na forma de capacitores de placas paralelas segundo a arquitetura mostrada na Figura 27. Os contatos elétricos foram feitos sobre uma área circular (3mm de diâmetro) dos filmes de ZnO através da deposição de um filme de 50nm de ouro, utilizando também um *sputtering* de bancada.

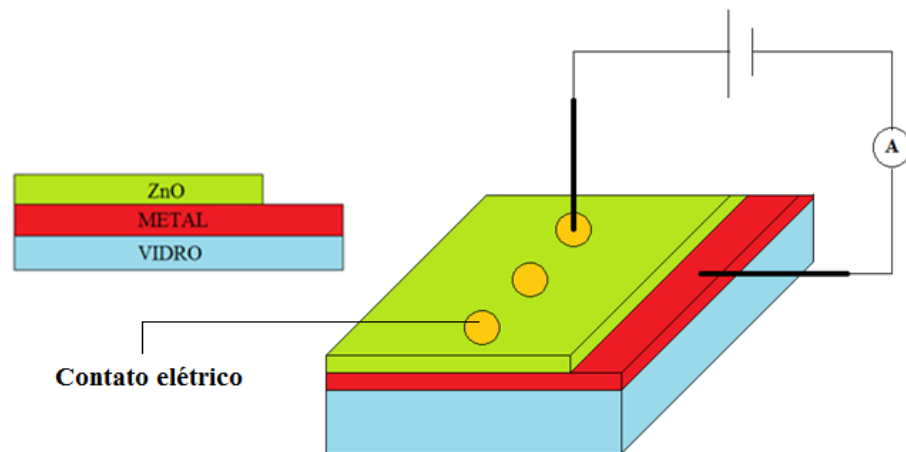


Figura 27. Esquema da arquitetura utilizada para crescer os filmes que foram caracterizados pelas medidas elétricas. Os contatos elétricos de ouro são representados pelos círculos amarelos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos. A influência da espessura, da temperatura e da potência RF nas propriedades do ZnO são mostradas na seção 4.1. Na seção 4.2 é mostrada e discutidas a influência do substrato nas propriedades dos filmes de ZnO. Em sequência, é apresentada a influência do substrato nas propriedades estruturais e elétricas nos filmes de ZnO dopados com Cr (seção 4.3), Cu (seção 4.4) e Al (seção 4.4).

4.1 FILMES DE ZnO CRESCIDOS SOB O VIDRO VARIANDO A ESPESSURA, A TEMPERATURA E A POTÊNCIA

Nas seções seguintes são apresentados e discutidos os resultados da caracterização estrutural, morfológica e óptica dos filmes de ZnO depositados sobre o vidro. A seção 4.1.1 se refere aos filmes crescidos com diferentes espessuras, depositados à temperatura ambiente com potência de 100W na fonte RF. Na seção 4.1.2 são discutidos os resultados da caracterização dos filmes depositados a diferentes temperaturas (sem aquecimento do substrato, 100°C, 200°C, 300°C e 400°C) com potência de 100W na fonte RF e espessuras estimadas em 100 nm. Por fim, na seção 4.1.3 os resultados da caracterização dos filmes de ZnO depositados com diferentes potências (50W, 75W, 100W, 125W, 150W e 175W) na fonte RF, são apresentados e discutidos.

4.1.1 Efeito da espessura nas propriedades dos filmes de ZnO

Para a obtenção dos filmes com diferentes espessuras (10 nm, 25 nm, 50 nm, 100 nm, 250 nm e 500 nm) foram utilizados tempos de deposição de até 180min. A espessura dos filmes foi obtida através das curvas de refletividade, no entanto, a discussão a seguir será feita em função das espessuras teóricas, uma vez que não foi possível estimar a espessura de todos os filmes através da técnica utilizada.

Na Figura 28 é mostrado o DRX dos filmes de ZnO com diferentes espessuras crescidos sobre vidro. É possível observar que todas as amostras exibem picos característicos da fase hexagonal wurtzita, sendo indexados de acordo com o banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) PDF – 96-101-1259. Nota-se picos referentes aos planos (002), (101), (103) e (004), sendo o (002) o pico mais intenso para todos os filmes, o que indica que os filmes são policristalinos com orientação preferencial ao longo do eixo-c, orientados

perpendicularmente ao substrato. Isto ocorre porque o plano (002) é o plano de menor energia livre superficial (FUJIMURA, NISHIHARA, *et al.*, 1993).

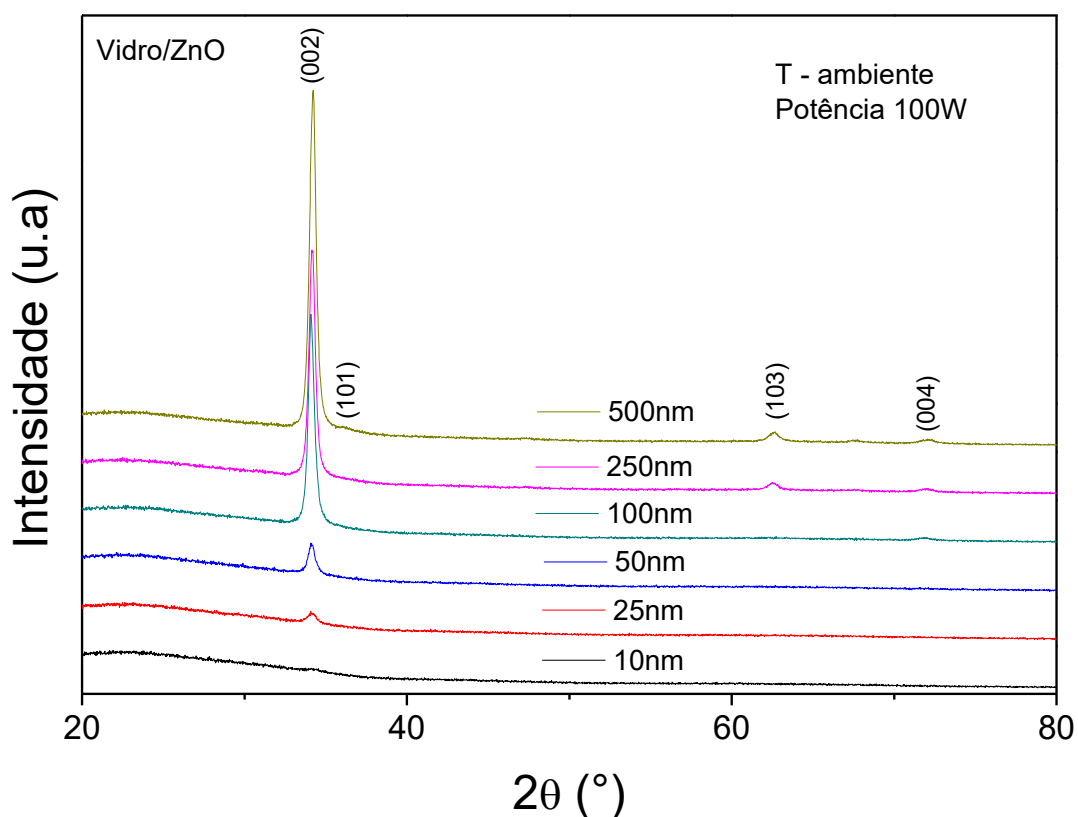


Figura 28. Espectro de DRX dos filmes de ZnO de diferentes espessuras (10nm, 25nm, 50nm, 100nm, 250nm e 500nm).

Em consonância com a literatura (LIN e HUANG, 2004; ROSA, 2013), observa-se um aumento da intensidade do pico (002) com o aumento da espessura, uma vez que quanto maior a espessura maior é o volume de material que pode interagir com os raios X, tendo o filme mais espesso mais planos para difratar os raios X. Além disso, é possível observar o crescimento do pico (103) para os filmes de 250 nm e 500 nm e do pico (101) para o filme de 500 nm. O aparecimento de tais picos ocorre devido à competição entre o crescimento de cristais vizinhos, na qual os cristais com crescimento mais rápido se sobrepõem aos de crescimento mais lento, cessando quando a superfície for composta apenas de cristais exibindo o mesmo tipo de faceta (BARNA e ADAMIK, 1998).

Tabela 4. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede – c e tamanho de cristalito para os filmes de ZnO com diferentes espessuras.

Espessura (nm)	2θ (°) pico (002)	$I_{\text{(back)}}/I_{\text{(002)}}$	Parâmetro de rede - c (nm)	FWHM (°) pico (002)	Tamanho do cristalito (nm)
10	-	0,8814	-	-	-
25	34,1001	0,7133	0,5254	0,68	13,72
50	34,1273	0,4524	0,5249	0,49	18,94
100	34,1115	0,1039	0,5252	0,41	22,56
250	34,1673	0,0963	0,5244	0,44	21,43
500	34,1203	0,0654	0,5237	0,47	19,70

A posição do pico associado ao plano (002) não mudou significativamente com o aumento da espessura de 25 nm para 500 nm. No entanto, o FWHM variou de 0,68 para 0,47 indicando um aumento

do tamanho de cristalito de 13,72 nm para 19,79 nm (Tabela 4). Ocorre que no estágio inicial da deposição há apenas pequenos centros de nucleação, desta forma os filmes crescidos em um curto intervalo de tempo não dispõem de tempo suficiente para coalescerem e crescer o tamanho de grão, resultando em estruturas com grãos menores. No entanto, para confirmação destes resultados seria necessário realizar medidas MEV.

Na Figura 29 são mostradas as curvas de reflectometria de raios X (XRR) para os filmes de ZnO crescidos com diferentes espessuras. A espessura, as densidades de massa, a densidade eletrônica e a rugosidade dos filmes foram obtidas a partir das curvas de reflectometria. Para os filmes com espessuras de 10 nm, 250 nm e 500 nm nenhuma franja foi observada, o que impossibilitou a determinação da espessura experimental destes filmes. Nos filmes com 10 nm isto pode ter acontecido devido a não formação de um filme compacto, onde ilhas de ZnO ainda estão em processo de coalescência (modelo de crescimento do tipo *Volmer-Weber*). Já para os filmes com 250 nm e 500 nm, uma queda abrupta da intensidade é observada, indicando uma alta rugosidade nestes filmes. Os resultados de DRX das amostras mostram que o aumento da espessura é favorável o crescimento de estruturas policristalinas que por sua vez e, a maior quantidade de espaços vazios presentes nestas amostras podem resultar em estruturas mais porosas, e que como mostrado pelos resultados de XRR aumentam a rugosidade dos filmes.

Estes resultados concordam com o DRX das amostras de 250 nm e 500 nm que mostram o aumento da intensidade dos picos (101) e (103) com o aumento da espessura, indicando que

nestes filmes há um desalinhamento dos cristalitos provocando uma maior quantidade de vazios, resultando em estruturas mais porosas.

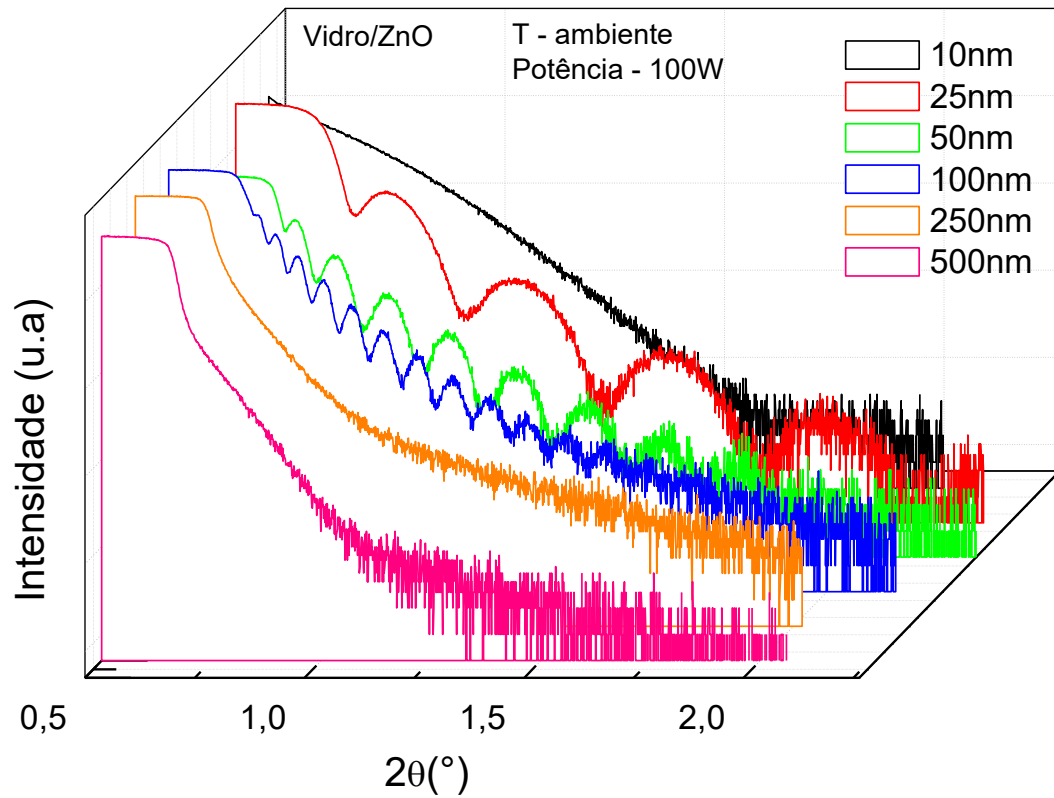


Figura 29. Curvas de reflectometria de raios X dos filmes de ZnO crescidos a diferentes temperaturas.

Como descrito na seção 3.4, a espessura (T) dos filmes foi calculada através do ajuste linear ($y = A + B \cdot x$) da equação 3.4.8, obtido através do gráfico das posições angulares (θ_{im}^2) em função da ordem dos máximos de interferência (m^2), os ajustes obtidos são mostrados na Figura 30.

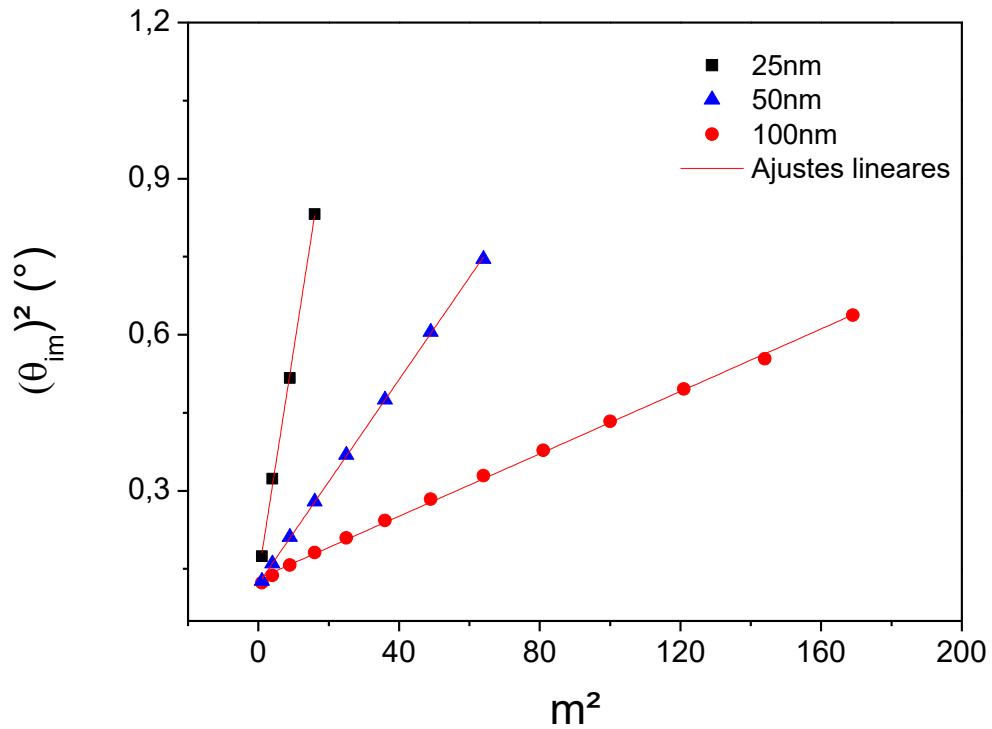


Figura 30. Ajustes lineares ($y = A + B \cdot x$) para os filmes ZnO com espessuras de 25nm, 50nm e 100nm.

Os parâmetros (A e B) dos ajustes lineares, obtidos através dos espectros de interferência, são mostrados na tabela 5. O ângulo crítico (θ_c) considerado neste trabalho foi calculado através do coeficiente linear dos ajustes pela equação:

$$\theta_c = \sqrt{A} \quad (4.1.1)$$

A espessura T dos filmes foi calculada através do coeficiente angular dos ajustes pela equação 4.1.1, resultando em espessuras de 21,22 nm, 44,54 nm e 80,59 nm para os filmes com espessuras nominais de 20 nm, 50 nm e 100 nm, respectivamente.

$$T = \frac{\lambda}{2B^2} \quad (4.1.2)$$

Tabela 5. Parâmetros (A e B) do ajuste linear, ângulo crítico (θ_c) em função do ajuste linear e espessura (T) dos filmes de ZnO com diferentes tempos de deposição.

	A	B	$\theta_c (^\circ)$	T (nm)
25nm	0,137	0,0432	0,370	$21,22 \pm 2,34$
50nm	0,121	0,0982	0,348	$44,54 \pm 10,94$
100nm	0,003	0,00243	0,362	$80,59 \pm 14,23$

A rugosidade (σ) dos filmes foi obtida através da linearização ($y = C + D \cdot x$) da equação 3.4.9 mencionada na seção 3.4, então o gráfico do logaritmo da intensidade refletida $R(T)_{exp}$ versus o seno do ângulo incidente $\sin \theta_i$ resulta em uma reta, desta forma a rugosidade foi estimada através da equação:

$$\sigma = \frac{\lambda \sqrt{D}}{4\pi} \quad (4.1.3)$$

Na tabela abaixo são mostrados os valores das densidades eletrônicas e de massa obtidas através das equações 3.4.6 e 3.4.7, respectivamente, e dos valores de rugosidades obtidos através do ajuste linear.

Tabela 6. Densidades eletrônica e de massa e rugosidade dos filmes de ZnO de diferentes espessuras.

	$\rho_e (1/cm^3) \times 10^{24}$	$\rho_m (g/cm^3)$	$\sigma (nm)$
25nm	1,98	7,33	$2,08 \pm 0,85$
50nm	1,75	6,48	$2,22 \pm 0,85$
100nm	1,89	7,02	$2,52 \pm 0,72$

As análises de XRR mostram que os filmes obtidos têm um valor experimental da espessura muito próximo do valor nominal, no entanto, flutuações na taxa de deposição durante as deposições podem ter contribuído para às diferenças observadas. Com o aumento da espessura observou-se um aumento na rugosidade dos filmes, o que mostra que os filmes com espessuras maiores do que 250nm possuem alta rugosidade, dificultando a análise destes filmes por esta técnica.

Na Figura 31 é mostrado o espectro de absorção ótica na região UV-Vis dos filmes com diferentes espessuras e, como visto, praticamente não há absorção na região do visível em nenhum dos filmes, devido ao ZnO possuir uma energia de gap maior do que a energia da região do visível. No entanto, com o aumento da espessura há um aumento da absorção na região do visível e a presença de pequenas bandas de absorção são observados. Também observa-se um aumento da absorção na região do ultravioleta com o aumento da espessura dos filmes. Para as amostras de 250 nm e 500 nm observa-se a existência de bandas de absorção no intervalo de

400 nm à 600 nm, que pode ter sido causadas por defeitos intrínsecos que podem ter atuar eletronicamente na rede do ZnO criando estados doadores próximos a banda de condução.

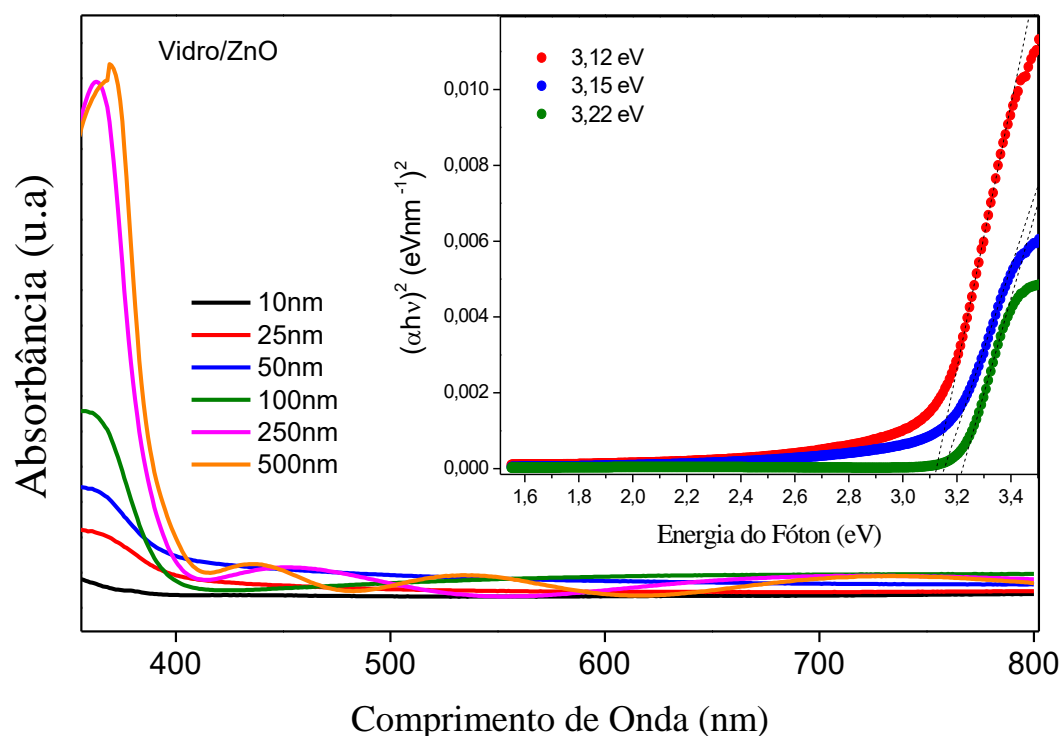


Figura 31. Curvas de absorvância para os filmes de ZnO com diferentes espessuras. Na inserção são mostrados o gráfico do coeficiente de absorção em função da energia do fóton e as extrapolações feitas para a determinação do gap.

De acordo com o procedimento descrito na seção 3.5, a energia do gap dos ³filmes foi determinada (inserção da Figura 31) através da equação de Tauc (SALEH, SAEED, *et al.*, 2012). Com o aumento da espessura dos filmes, os valores de energia de gap obtidos tiveram um aumento sendo 3,12eV, 3,15eV e 3,22eV para os filmes de 25nm, 50nm e 100nm respectivamente. Assim como relatado na literatura (YU, MA, *et al.*, 2005), os resultados mostram que as propriedades ópticas dos filmes são influenciadas por suas espessuras.

³ Apenas a energia de gap dos filmes de 25 nm, 50 nm e 100 nm foi calculada, uma vez que esta foi obtida através da espessura obtida através das curvas de XRR.

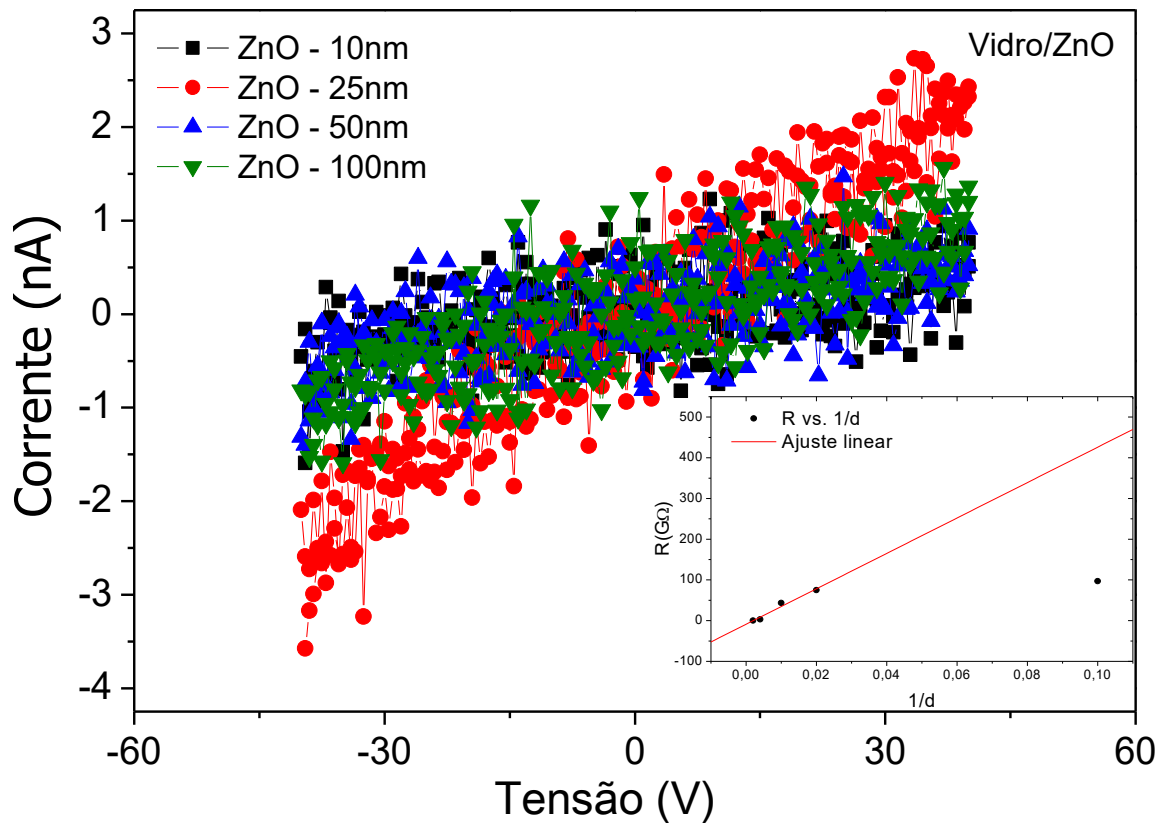


Figura 32. Curvas I-V das amostras de 10nm, 25nm, 50nm e 100nm obtidas com tensão máxima de 40V. Na inserção é mostrado a variação da resistência com a espessura das amostras.

Na Figura 32 é mostrado o comportamento da curva I-V dos filmes com 10 nm, 25 nm, 50 nm e 100 nm. Na inserção é mostrada a variação da resistência das amostras em função do inverso da espessura dos filmes. É possível observar que a resistência cresce linearmente o inverso da espessura. Este comportamento está de acordo com o esperado, uma vez que a resistência das amostras pode ser dada pela expressão:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (4.1.4)$$

Onde ρ é a resistividade do material, L é a largura entre os contatos e A é a área da seção transversal.

Com o aumento da espessura dos filmes, observou-se através do DRX picos relativos aos planos (101) e (103), mostrando que devido a competição de crescimento dos cristais os filmes exibem uma estrutura policristalina. As análises de XRR revelaram aumento da rugosidade dos filmes, enquanto os resultados de DRX mostraram que os filmes mais espessos exibem uma natureza policristalina. Desta forma, nos resultados observou-se que com o aumento da espessura há uma maior quantidade de espaços vazios na estrutura dos filmes,

aumentando assim a rugosidade dos filmes. As medidas elétricas IxV mostram que os filmes exibiram um comportamento elétrico do tipo ôhmico.

4.1.2 Efeito da temperatura do substrato nas propriedades dos filmes de ZnO

A discussão a seguir será feita em função da temperatura dos substratos durante o crescimento dos filmes de ZnO, no entanto, para o filme crescido sem o aquecimento prévio da câmara, considerou-se uma temperatura de 30°C. O padrão de DRX para os filmes de ZnO crescidos em substratos a diferentes temperaturas (30°C, 100°C, 200°C, 300°C e 400°C) é mostrado na Figura 33. Todos os difratogramas de DRX exibem picos característicos da fase hexagonal wurtzita, sendo indexados de acordo com o banco de dados ICSD. Com o aumento da temperatura, foi possível observar picos referentes aos planos (100), (002), (103) e (004), sendo que para todos dos filmes o pico associado ao plano (002) foi o mais intenso, o que indica que os filmes são policristalinos com orientação preferencial ao longo do eixo-c, orientados perpendicularmente ao substrato (KUCHIYAMA, YAMAMOTO, *et al.*), devido este plano ser o de menor energia livre superficial (FUJIMURA, NISHIHARA, *et al.*, 1993).

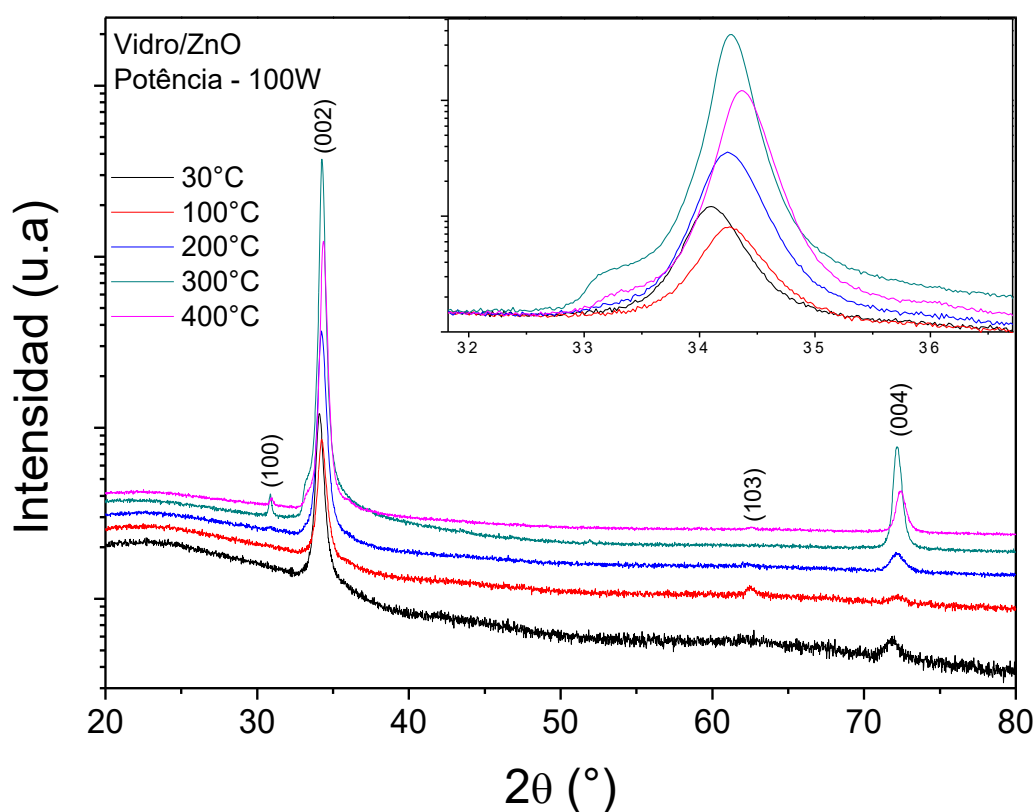


Figura 33. DRX dos filmes de ZnO crescidos sob substratos a diferentes temperaturas. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com a evolução da temperatura do substrato.

Para o filme crescido a 30°C apenas o pico (002) referente a estrutura hexagonal foi observado. Com a evolução da temperatura do substrato, observa-se o aparecimento dos picos associados ao plano (100) assim como a diminuição na intensidade do pico (103) a temperatura acima de 200°C, resultados análogos foram encontrados na literatura (ROSA, 2013; SINGH, SRINIVASA e MAJOR, 2007). Como mostrado na inserção da Figura 33, a intensidade do pico (002) aumentou com o aumento da temperatura, sendo atribuída a uma melhora da cristalinidade da amostra associada a um aumento da difusão superficial das partículas adsorvidas ao substrato com o aumento da temperatura (LI, LI, *et al.*, 2009). Em consonância com a literatura (SINGH, SRINIVASA e MAJOR, 2007; TAKADA, 1993), os filmes crescidos a 400°C apresentam uma diminuição da intensidade do pico (002). Tais resultados sugerem que os filmes crescidos à 300°C possuem uma melhor orientação deste plano com a superfície do substrato sendo, portanto, os de melhor qualidade e cristalinidade.

Através dos valores de intensidade, largura a meia altura (FWHM) e posição dos picos (002) foram extraídas informações sobre tamanho de grão e valor da constante de rede-c, as informações obtidas são mostradas na Tabela 7. Observa-se um deslocamento dos picos (002) em direção a maiores ângulos com o aumento da temperatura, estando o de 400°C mais próximo ao valor 34,467° correspondente ao ZnO na forma *bulk* (YASUI, PHUONG, *et al.*, 2005), bem como uma mudança dos parâmetros de rede-c da célula unitária, que pode ter sido causada por compressões perpendiculares ao eixo-c que, por sua vez, originam distorções na célula unitária (MANIV, WESTWOOD e COLOMBINI, 1982).

Tabela 7. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede - c e tamanho de cristalito para os filmes crescidos a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	2θ (°) pico (002)	$I_{(back)}/I_{(002)}$	Parâmetros de rede - c (nm)	FWHM (°) pico (002)	Tamanho do cristalito (nm)
30	34,11	0,104	0,5252	0,41	22,56
100	34,26	0,151	0,5229	0,48	19,27
200	34,25	0,034	0,5231	0,40	23,22
300	34,27	0,004	0,5228	0,22	43,32
400	34,37	0,010	0,5213	0,29	32,08

A diminuição na razão $I_{(back)}/I_{(002)}$ assim como o aumento do tamanho do cristalito, com a evolução da temperatura de 30°C para 300°C, indicam que o aumento da temperatura favorece

a obtenção de filmes mais compactos e com melhor cristalinidade. No entanto, para temperaturas superiores a 300°C existe uma deterioração da cristalinidade da estrutura formada e uma diminuição no tamanho do grão nos filmes obtidos. A perda da orientação preferencial dos filmes produzidos a 400°C induz a formação de espaços vazios que tende a diminuir a densidade dos filmes.

As curvas de reflectometria para os filmes de ZnO crescidos sob substratos a diferentes temperaturas são mostradas na Figura 34. As espessuras, as densidades eletrônica e de massa e a rugosidade foram extraídas a partir das análises de XRR. Pode ser visto que as curvas de refletividade para as temperaturas de 100°C, 200°C e 400°C exibiram franjas menos intensas e nítidas, por outro lado, a curva para a temperatura de 300°C exibiu franjas intensas e nítidas. Além disso, observa-se que com o aumento da temperatura a diminuição na intensidade dos feixes refletidos é menos abrupta. Tais resultados sugerem que com o aumento temperatura, no intervalo de 30°C a 300°C, a rugosidade dos filmes diminui, voltando a aumentar para temperaturas superiores a 300°C.

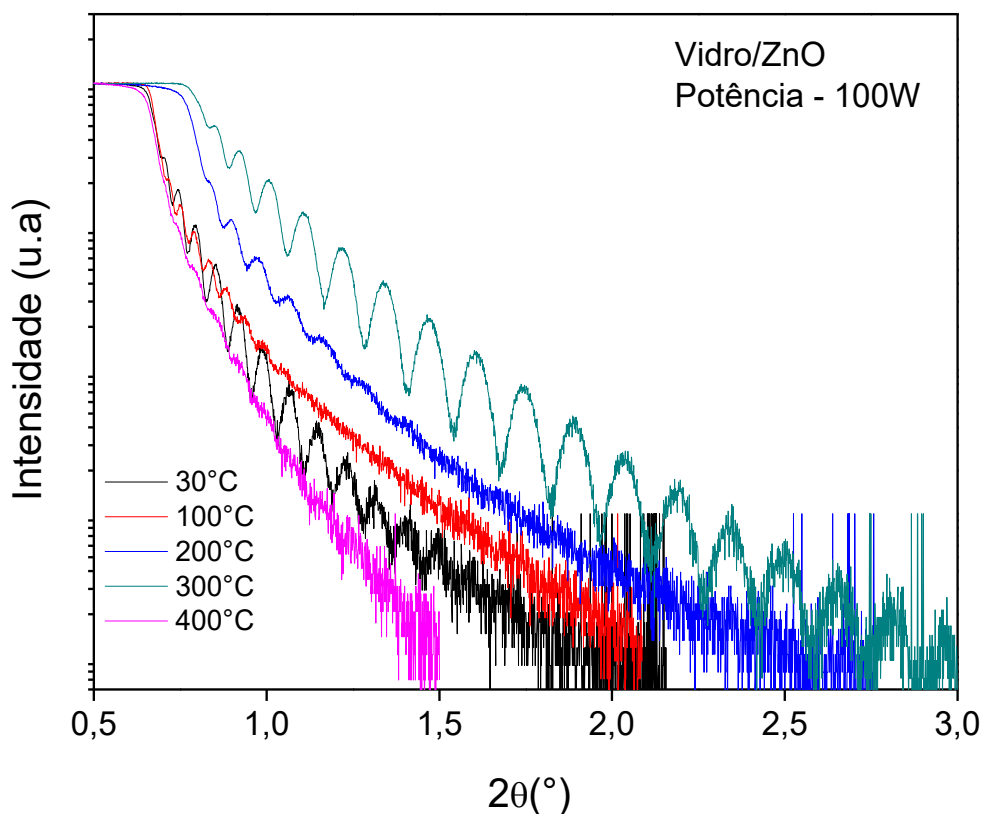


Figura 34. Curvas de reflectometria de raios X (XRR) para os filmes crescidos em substratos a diferentes temperaturas.

Na Figura 35 são mostrados os ajustes das posições angulares (θ_{im}^2) em função da ordem (m^2) dos máximos de interferências utilizados para a determinação da espessura (T) dos filmes.

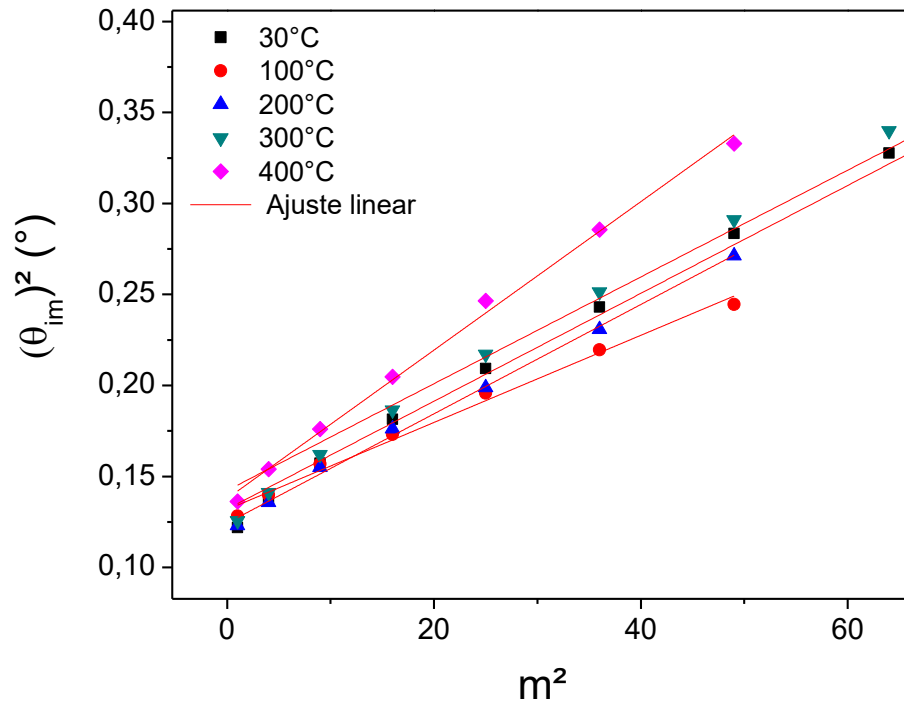


Figura 35. Ajustes lineares ($y = A + B \cdot x$) para os filmes de ZnO crescidos a 30°C, 100°C, 200°C, 300°C e 400°C).

Na tabela abaixo são mostrados os parâmetros (A e B) dos ajustes lineares, os ângulos críticos (θ_c) obtidos através da equação 4.1.1 e os valores de espessura (T) calculados através da equação 4.1.2. Embora o objetivo deste estudo fosse crescer filmes com espessura de 100 nm para o intervalo de temperatura 30°C a 400°C, houve uma variação nas espessuras dos filmes obtidos, possivelmente devido a flutuações na taxa de deposição com a elevação da temperatura.

Tabela 8. Parâmetros (A e B) do ajuste linear, ângulo crítico (θ_c) em função do ajuste linear e espessura (T) dos filmes de ZnO depositados sobre substratos de vidro em diferentes temperaturas.

	A	B	θ_c (°)	T (nm)
30°C	0,132	0,00296	0,363	$81,13 \pm 13,21$
100°C	0,132	0,00239	0,363	$90,29 \pm 7,58$
200°C	0,124	0,00300	0,353	$80,59 \pm 9,02$
300°C	0,142	0,00293	0,377	$81,55 \pm 14,91$
400°C	0,138	0,00408	0,371	$69,10 \pm 7,46$

Os valores das densidades eletrônicas e de massa obtidos através das equações 3.4.6 e 3.4.7 e os valores da rugosidade estimada através da equação 4.1.3 são mostrados na tabela abaixo.

Tabela 9. Densidades eletrônica e de massa e rugosidade dos filmes de ZnO de diferentes espessuras.

	ρ_e ($1/cm^3$) $\times 10^{24}$	ρ_m (g/cm^3)	σ (nm)
30°C	1,90	7,07	$2,52 \pm 0,72$
100°C	1,90	7,05	$3,28 \pm 0,79$
200°C	1,79	6,65	$3,54 \pm 0,92$
300°C	2,05	7,61	$2,13 \pm 0,53$
400°C	1,98	7,37	$3,27 \pm 0,84$

Em síntese, os resultados de refletividade mostraram que, para os filmes de ZnO o aumento da temperatura provocou a formação de superfícies com maior rugosidade no intervalo de temperaturas de 30°C a 200°C, com uma diminuição para a temperatura de 300°C e posterior elevação em temperaturas mais elevadas. Os resultados também mostraram um aumento na densidade dos filmes com a elevação da temperatura até 300°C, associado ao aumento da difusão e coalescência das partículas adsorvidas.

Os espectros de absorção ópticos dos filmes são mostrados na Figura 36, observa-se um aumento discreto da absorção na região visível acima de 400 nm. Para comprimentos de onda

menores que 350 nm observa-se uma diminuição na absorção da luz com o aumento da temperatura, para o intervalo de 30°C a 300°C, seguida de um leve aumento em temperaturas superiores. Na temperatura de 300°C percebe-se que a absorbância na região UV atinge o valor mínimo, tal comportamento ocorre porque nesta temperatura o filme obtido possui o maior tamanho de cristalito e menor rugosidade, desta forma há uma menor quantidade de defeitos de contorno de grão (LI, LI, *et al.*, 2009).

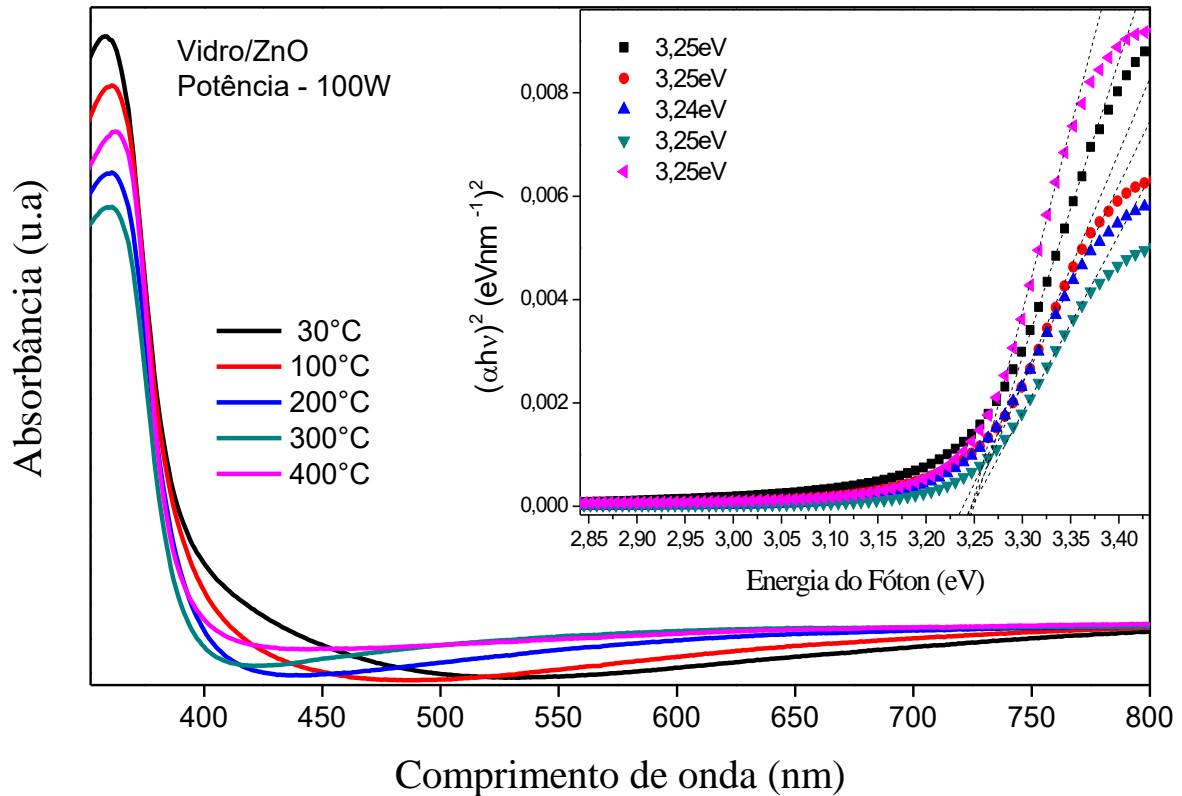


Figura 36. Espectro de absorção óptica para os filmes de ZnO crescidos sob substratos a diferentes temperaturas. Na inserção são mostrados os gráficos do coeficiente de absorção em função da energia dos fótons para os filmes de ZnO crescidos sob substratos a diferentes temperaturas.

Na inserção da Figura 36 é mostrado o gráfico do coeficiente de absorção multiplicada pela energia do fóton $(\alpha h\nu)^2$ versus a energia do $h\nu$ e usando o procedimento descrito na seção 3.5, a energia do gap óptico dos filmes foi determinada através da equação de Tauc (SALEH, SAEED, *et al.*, 2012). Os valores de energia de gap obtidos tiveram uma leve variação, entretanto, todas as amostras apresentaram um valor próximo de 3,25eV, dado na literatura como o valor da energia de gap do ZnO (LI, LI, *et al.*, 2009; MINAMI, SATO, *et al.*, 1985).

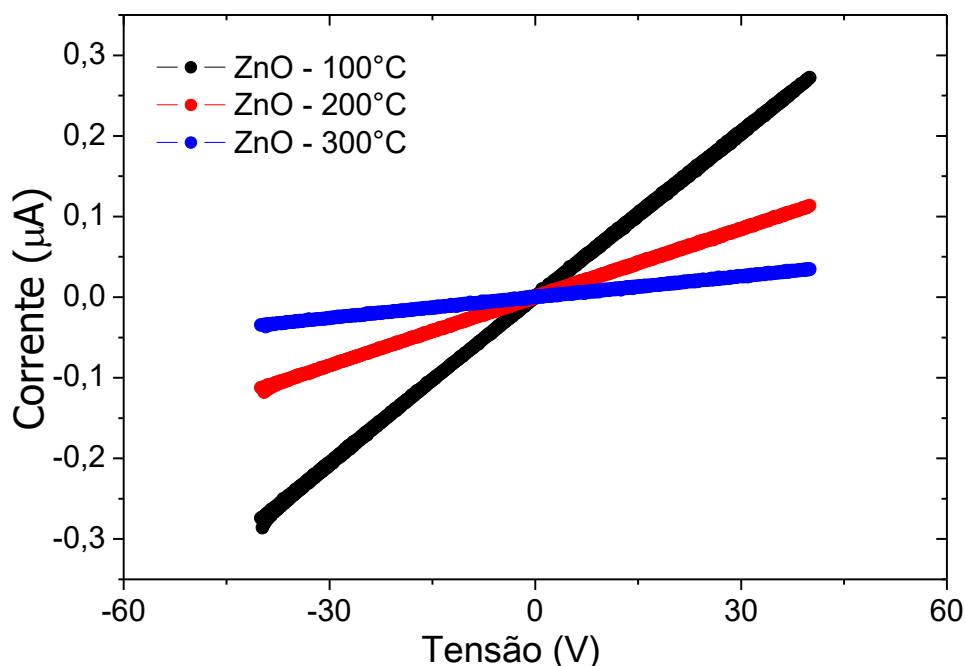


Figura 37. Curvas I-V das amostras crescidas sob substratos a 100°C, 200°C e 300°C.

Na Figura 37 é mostrado o comportamento da curva I-V dos filmes crescidos em 100°C, 200°C e 300°C. Como esperado, um aumento na resistividade é observada, uma vez que a resistência está associada a quantidade de defeitos presentes no material e, com o aumento da temperatura foi observado uma melhora na cristalinidade das amostras, espera-se que a resistividade cresça devido a diminuição de defeitos (inserção da Figura 38). Na Figura 38 é possível observar uma forte diminuição na resistividade das amostras em relação à amostra depositada sob o substrato a 30°C. Em contrapartida, para o intervalo de temperatura de 100°C à 300°C observa-se um aumento da resistividade das amostras que pode estar associada a melhora na cristalinidade das amostras.

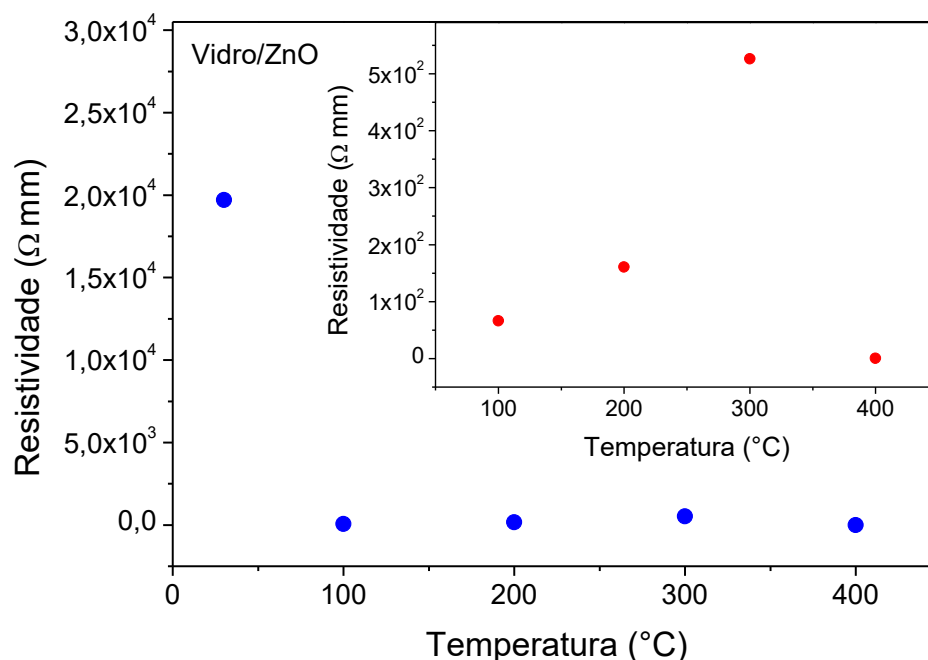


Figura 38. Comportamento da resistividade dos filmes crescidos sob substratos a diferentes temperaturas. Na inserção é mostrado o zoom na região de 100°C a 400°C.

Através do DRX das amostras crescidas sob substratos a diferentes temperaturas foi possível observar que com o aumento da temperatura, até 300°C, há uma melhora da cristalinidade dos filmes e aumento do tamanho dos cristalitos. As curvas de absorção óptica mostraram que há uma diminuição da absorção com o aumento da temperatura e, em concordância com as medidas elétricas, associa-se tal comportamento à diminuição do número de defeitos com o aumento da temperatura.

4.1.3 Efeito da potência nas propriedades dos filmes de ZnO

O DRX dos filmes de ZnO crescidos em substratos de vidro aplicando diferentes potências (50W, 75W, 100W, 125W, 150W e 175W) são mostrados na Figura 39. Em concordância com os resultados encontrados na literatura (LU, HWANG, *et al.*, 2001), todos os DRX exibiram picos característicos da fase hexagonal wurtzita, sendo indexados de acordo com o banco de dados (ISCD). Apenas o pico referente ao plano (002) foi observado, o que indica que os filmes possuem uma forte orientação preferencial ao longo do eixo-c, crescendo em uma direção perpendicular à superfície do substrato devido ao plano cristalino (002) necessitar de menos energia livre superficial para crescer (FUJIMURA, NISHIHARA, *et al.*, 1993). Resultados similares são encontrados na literatura (LIN, HUANG e LIIB, 2004; ONDO-NDONG, FERBLANTIER, *et al.*, 2003) e mostram que tal comportamento é observado

tanto para filmes de ZnO puros quanto dopados (RAHMANE, DJOUADI, *et al.*, 2010; YU, MA, *et al.*, 2005).

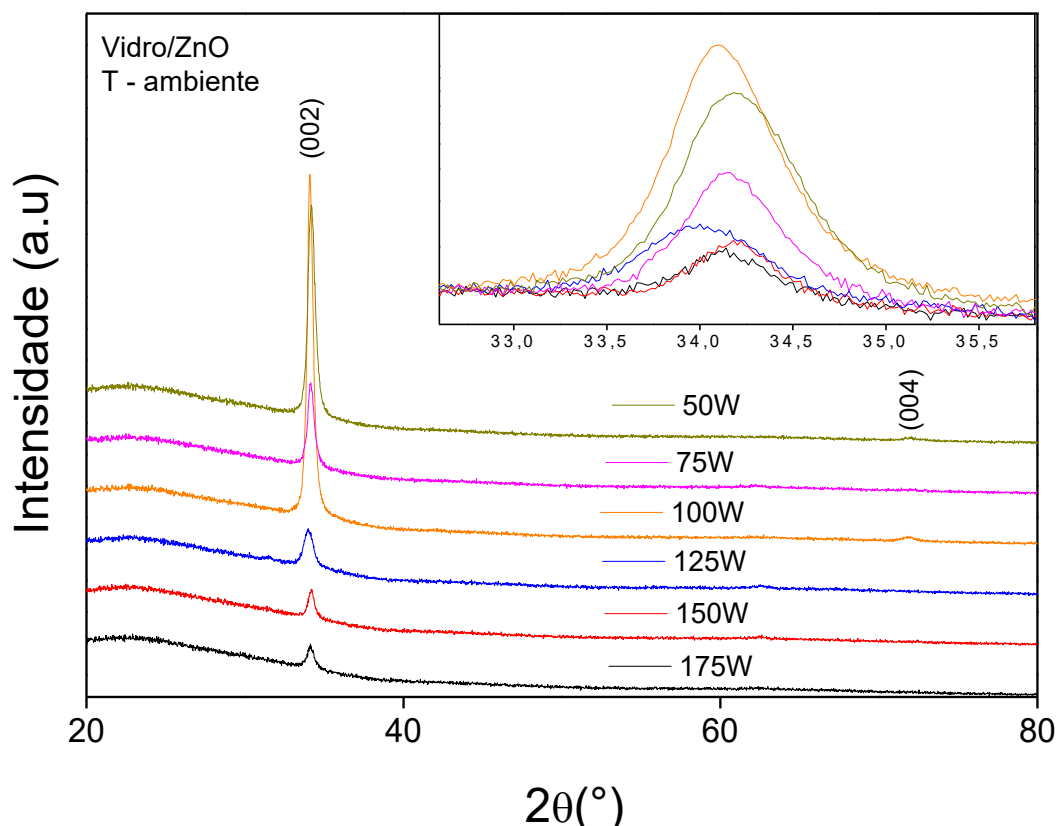


Figura 39. Difrátograma de raios X para os filmes de ZnO crescidos com diferentes potências. Na inserção é mostrada a evolução da intensidade do pico (002) com o aumento da potência RF.

Através do DRX dos filmes observa-se que com o aumento da potência a intensidade do pico (002) diminui, indicando que potências altas provocam a deterioração da cristalinidade dos filmes, resultados similares são reportados por Lin, Huang e Liib (2004) e Ondo-Ndong *et al.* (2003). Embora o aumento da potência favoreça a desorientação dos cristalitos, com 100W de potência a intensidade do pico (002) foi a maior dentre todos os filmes, mostrando que nesta potência foram obtidos filmes com melhor qualidade cristalina.

As informações sobre a cristalinidade, tamanho de grão e parâmetro de rede-*c* foram extraídas dos valores da intensidade, largura a meia altura (FWHM) e posição dos picos (002). Os valores obtidos são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede – c e tamanho de cristalito para os filmes crescidos à diferentes potências RF.

Potência (W)	2θ (°) pico (002)	$I_{\text{(back)}}/I_{\text{(002)}}$	Parâmetro de rede - c (nm)	FWHM (°) pico (002)	Tamanho do cristalito (nm)
50	34,2005	0,1537	0,5239	0,563	16,55
75	34,1593	0,3148	0,5245	0,503	18,56
100	34,1122	0,1028	0,5252	0,441	21,20
125	33,9968	0,5156	0,5269	0,811	11,46
150	34,1761	0,5850	0,5243	0,449	20,82
175	34,1260	0,6393	0,5250	0,493	18,92

Como mostrado na Tabela 10, o aumento da potência provocou uma aumento na razão entre a intensidade do background e a do intensidade do pico (002) $I_{\text{(back)}}/I_{\text{(002)}}$ de 0,1537 para 0,6393, mostrando que potências altas deterioram a cristalinidade do filme de ZnO depositado sobre o vidro. Não houve uma mudança significativa na posição do pico (002), nem do parâmetro de rede-c mas, por outro lado, uma variação no tamanho do cristalito foi observada.

Na Figura 40 são mostradas as curvas XRR dos filmes de ZnO crescidos a diferentes potências. Como pode ser visto, nos filmes crescidos nas potências de 50W, 75W e 125W as franjas de Kiessig são menos largas do que a dos filmes produzidos nas potências de 150W e 175W, o que mostra que com o aumento da potência a espessura dos filmes diminui gradativamente, que provavelmente se devem ao processo de *re-sputtering* favorecido devido a alta energia das partículas que atingem o substrato.

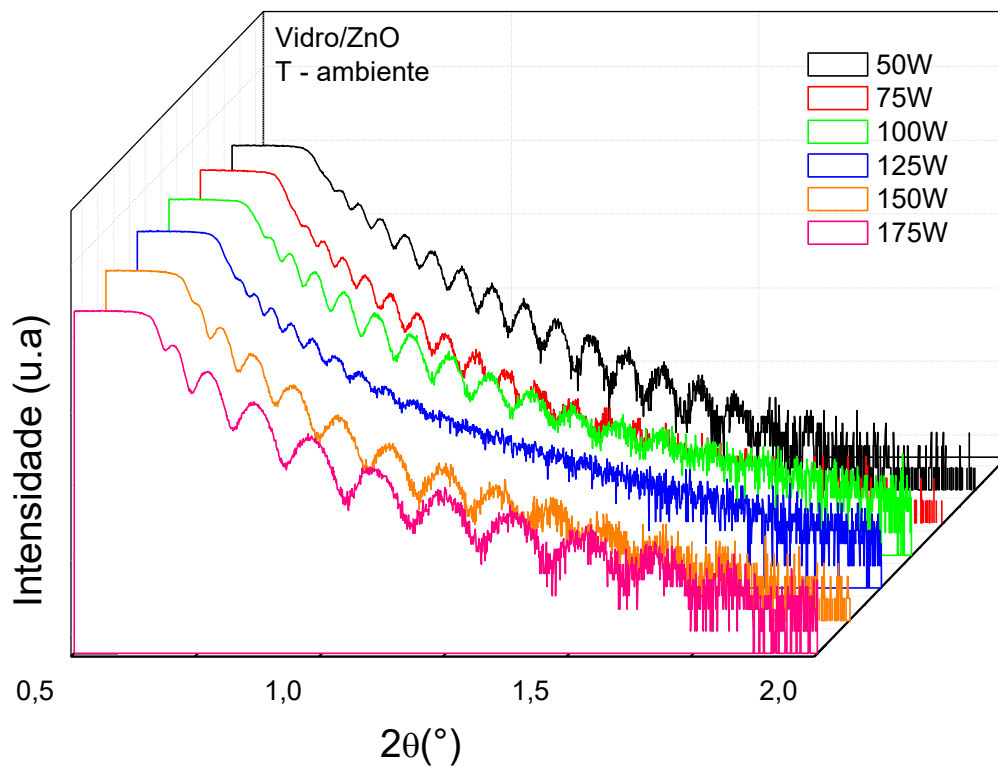


Figura 40. Curvas de reflectometria de raios X (XRR) para os filmes de ZnO crescidos a diferentes potências (50W, 75W, 100W, 125W, 150W e 175W) na fonte RF.

A espessura (T) dos filmes foi calculada através do ajuste linear das posições angulares (θ_{im}^2) em função da ordem (m^2) dos máximos, os ajustes lineares ($y = A + B \cdot x$) são mostrados na Figura 41.

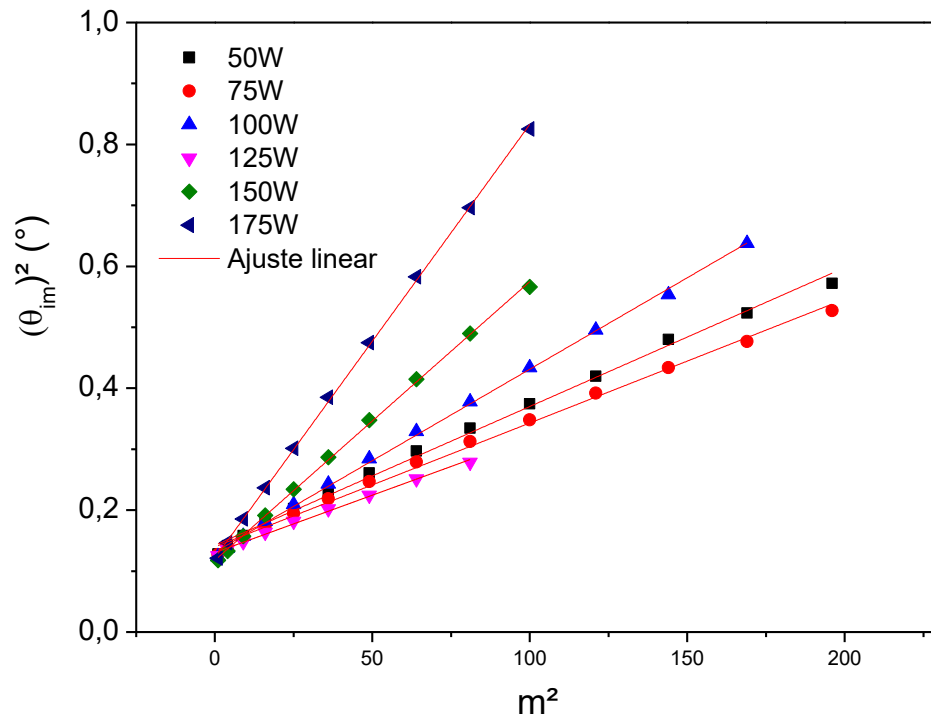


Figura 41. Ajustes lineares ($y = A + B \cdot x$) para os filmes de ZnO crescidos às potências 50W, 75W, 100W, 125W, 150W e 175W.

Os parâmetros (A e B) dos ajustes lineares, os ângulos críticos (θ_c) obtidos através da equação 4.1.1 e os valores de espessura (T) calculados através da equação 4.1.2 são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros (A e B) do ajuste linear, ângulo crítico (θ_c) em função do ajuste linear e espessura (T) dos filmes de ZnO depositados com diferentes potências.

	A	B	θ_c (°)	T (nm)
50W	0,142	0,00228	0,377	$92,44 \pm 12,19$
75W	0,139	0,00203	0,374	$97,97 \pm 12,95$
100W	0,131	0,00300	0,362	$80,59 \pm 14,23$
125W	0,130	0,00188	0,361	$101,80 \pm 10,66$
150W	0,118	0,00457	0,343	$65,29 \pm 11,16$
175W	0,122	0,00711	0,349	$52,35 \pm 10,53$

Através das equações 3.4.6 e 3.4.7 foram obtidos os valores das densidades eletrônicas e de massa, já a rugosidade foi obtida através da equação 4.1.3 e os valores obtidos são mostrados na tabela abaixo.

Tabela 12. Densidades eletrônica e de massa e rugosidade dos filmes de ZnO depositados a diferentes potências.

	$\rho_e (1/cm^3) \times 10^{24}$	$\rho_m (g/cm^3)$	$\sigma (nm)$
50W	2,05	7,61	$2,62 \pm 0,65$
75W	2,02	7,48	$2,77 \pm 0,68$
100W	1,89	7,02	$2,52 \pm 0,72$
125W	1,88	6,97	$3,48 \pm 0,81$
150W	1,70	6,30	$2,70 \pm 0,87$
175W	1,75	6,51	$2,14 \pm 0,76$

Observa-se que com o aumento da potência de deposição há uma diminuição na densidade dos filmes, uma vez que quanto maior a potência utilizada maior é a energia dos átomos de argônio no plasma e, conseqüentemente, maior será a energia das partículas ejetadas da colisão dos íons de argônio com o alvo. Desta forma, a energia das partículas que chegam no substrato será maior e a colisão destas partículas com o substrato pode reduzir espessura e deteriorar as propriedades dos filmes através do processo de *re-sputtering*. Isso significa que, em filmes depositados com alta potência, um grande número de pequenos grãos pode crescer resultando em uma estrutura de pequenos grãos e, conseqüentemente, filmes menos densos (LU, HWANG, *et al.*, 2001).

Na Figura 42 é mostrado o espectro de absorção dos filmes depositados a diferentes potências e, como pode ser visto, praticamente não há absorção na região do visível em nenhum dos filmes seguida de um abrupto aumento na absorção na região do ultravioleta. É possível observar uma variação na absorção dos filmes com a variação da potência, no entanto não há uma linearidade nesta variação. Os filmes crescidos em potências de 125W e 175W apresentam a mais baixa seguida da mais alta absorção, respectivamente. A energia de gap teve uma leve variação, entretanto, todas as amostras apresentaram um valor próximo de 3,24 eV (inserção da Figura 42), dado na literatura como o valor da energia de gap do ZnO (LI, LI, *et al.*, 2009;

MINAMI, SATO, *et al.*, 1985). Isto mostra que a potência não afetou a absorção óptica na região do visível significativamente, resultados similares são encontrados na literatura (LU, HWANG, *et al.*, 2001).

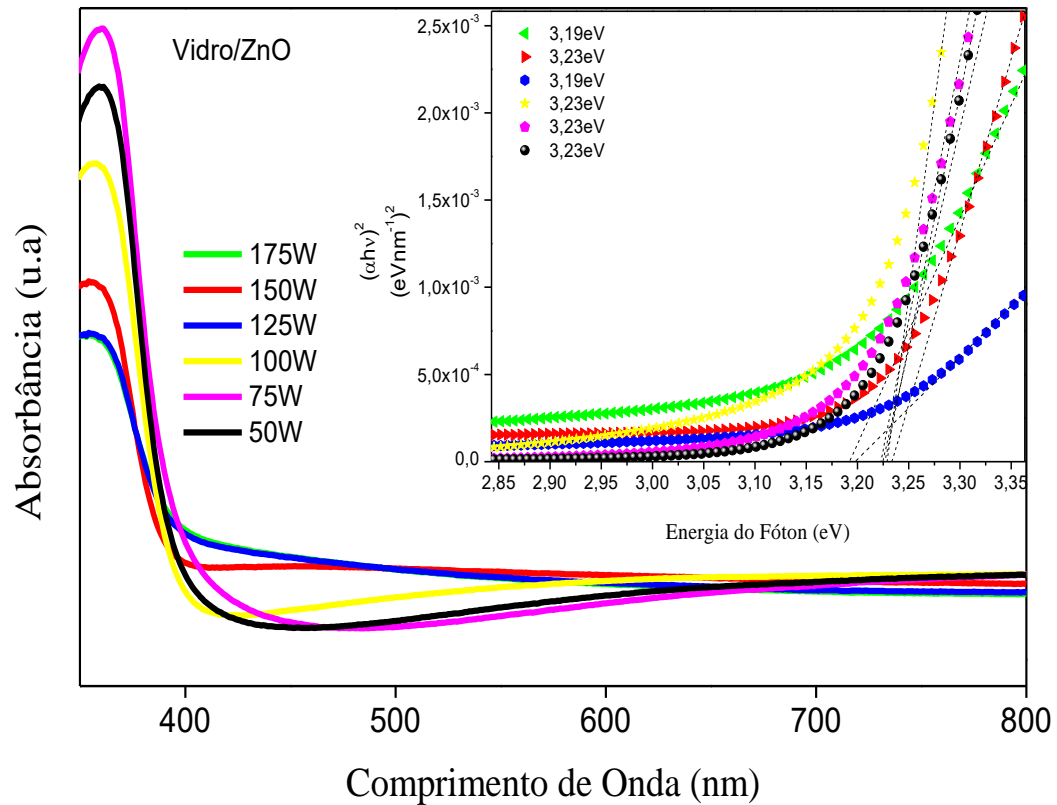


Figura 42. Espectro de absorção óptica dos filmes de ZnO depositados em diferentes potências⁴. Na inserção é mostrado os gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para os filmes depositados em diferentes potências e os ajustes (linhas tracejadas) para determinação do gap.

Na Figura 43 é mostrado o comportamento da resistividade dos filmes em função da potência obtidas através das curvas I-V com tensão máxima de 40V. É possível observar que a resistividade dos filmes diminui com o aumento da potência, no entanto, há um crescimento para potências próximas de 125W.

⁴ As curvas de absorção para os filmes crescidos nas potências de 125W e 175W aparecem sobrepostas no gráfico.

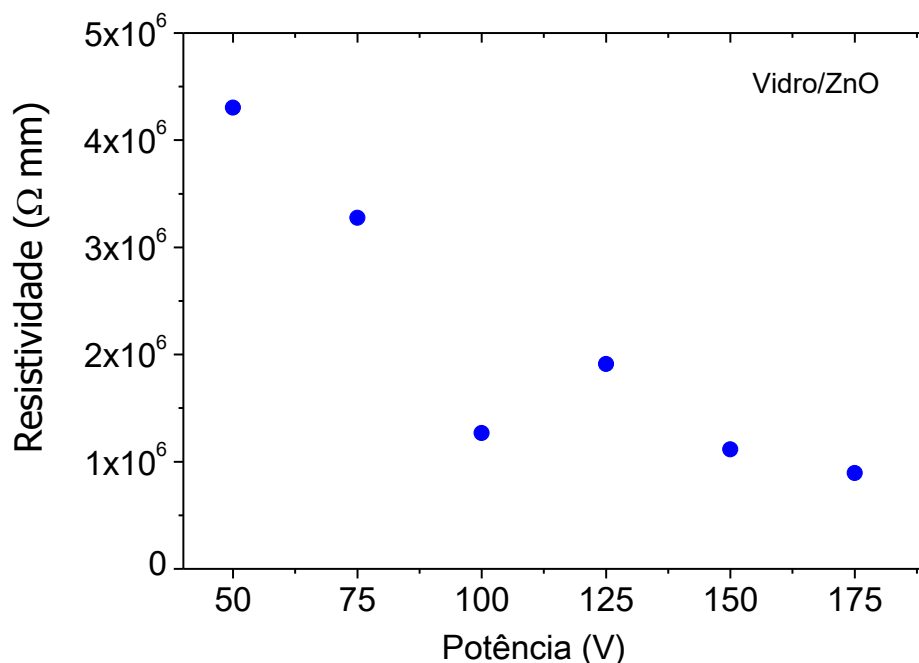


Figura 43. Comportamento da resistividade dos filmes em função da potência da fonte RF utilizada para depositar os filmes.

Com a variação da potência utilizada para o crescimentos dos filmes, é possível observar através do DRX das amostras uma deterioração da cristalinidade dos filmes obtidos. Com o aumento da potência, a taxa de deposição aumenta e a energia das partículas que atingem o substrato também aumenta favorecendo o processo de *re-sputtering*. Desta forma há uma diminuição da espessura, aumento da rugosidade e diminuição da densidade dos filmes. Com o aumento da potência, a deterioração da cristalinidade dos filmes favorece o aumento de defeitos na estrutura cristalina, como pode ser visto há diminuição da resistividade dos filmes.

4.2 EFEITO DA INTERFACE NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E ELÉTRICAS DO ZnO

Medidas de difração de raios X das amostras de ZnO depositadas sobre substratos de vidro, cromo (Cr) e nióbio (Nb) mostram que independente do substrato, os filmes apresentam uma estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita (Figura 44). Para a confirmação da fase, as amostras foram indexadas de acordo com os padrões do banco de dados ICSD associados com as fases cristalinas do ZnO, Cr (PDF-96-151-2503) e NbO (96-101-0411).

Os filmes de ZnO crescidos sobre o vidro (Vidro/ZnO) e crescidos sobre o Cr (Cr/ZnO) apresentam apenas os picos associado aos planos (002) e (004) do ZnO, porém nos filmes

crescidos sobre o Cr também é observado a presença do pico referente ao plano (101) do Cr. Estes filmes são caracterizados por um crescimento preferencial ao longo do eixo-c perpendicular ao substrato. Já os filmes de ZnO crescidos sobre o nióbio (Nb/ZnO) observa-se além da presença do pico referente ao plano (002) do ZnO, o pico (101) do ZnO e a presença do pico (111) do óxido de nióbio (NbO). Os picos (101) do ZnO e (111) do NbO são muito próximos e se apresentam quase superpostos no difratograma de raios X, este é o motivo do alargamento aparente do pico próximo de 37° no difratograma. É possível observar uma redução significativa do pico (002) do ZnO nos filmes crescidos sobre o Nb, isto pode ser atribuído a uma competição entre diferentes direções de crescimento do ZnO quando crescido sobre o Nb.

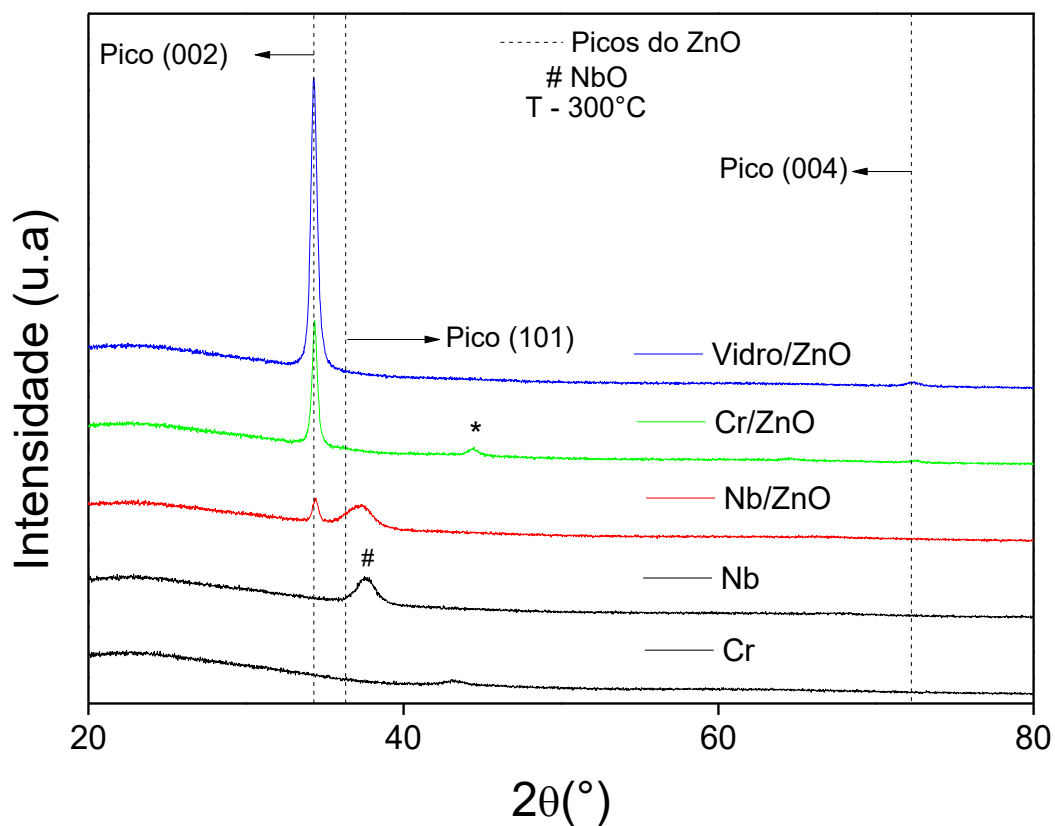


Figura 44. Padrão de difração de raios-X das amostras de ZnO sob substratos de vidro, Cr e Nb. Na parte inferior do gráfico são mostrados os respectivos padrões característicos.

Yoshino *et al.* (2000) relataram que a obtenção de filmes finos de ZnO/substrato orientados preferencialmente ao longo do eixo-c está fortemente relacionada com a morfologia e cristalinidade da superfície do substrato. No presente trabalho, a cristalinidade dos filmes foi estimada através da razão entre a intensidade do background $I_{(back)}$ e a intensidade do pico (002) $I_{(002)}$, obtidos através das medidas de DRX. Na tabela abaixo são mostrados os valores do tamanho do cristalito, FWHM, posição do pico (002) e a razão $I_{(back)}/I_{(002)}$.

Tabela 13. Posição e FWHM do pico (002), razão entre a intensidade do background e do pico (002), parâmetros de rede – c e tamanho de cristalito para as amostras ZnO/vidro, ZnO/Cr e ZnO/Nb.

Filme	2θ (°) pico (002)	Parâmetro de rede - c (nm)	FWHM (°) pico (002)	Tamanho do cristalito (nm)	$I_{(back)}/I_{(002)}$
ZnO/Vidro	34,3212	0,5221	0,4668	20,0136	0,0925
ZnO/Cr	34,3627	0,5215	0,3935	23,7902	0,1911
ZnO/Nb	<u>34,4131</u>	0,5208	0,5383	17,3312	0,5823

É possível observar um leve deslocamento (para ângulos maiores) do pico (002) do ZnO quando crescido sobre diferentes substratos, resultando em uma leve diminuição do parâmetro de rede-c (Tabela 13). O aumento acentuado na razão $I_{(back)}/I_{(002)}$ para o filme crescido sob o Nb ocorre devido a competição de crescimento dos planos (002) e (101), fazendo com que a intensidade do pico (002) diminua significativamente. Tais mudanças podem ser atribuídas a mudanças na microestrutura na interface substrato/ZnO, que dependem fortemente da cristalinidade da superfície do substrato.

Na Figura 45 são mostradas as curvas de XRR dos substratos (vidro, Cr e Nb). Os substratos de Cr e ⁵vidro exibiram rugosidades muito próximas, sendo 2,13 nm e 2,26 nm, respectivamente. Por outro lado, o substrato de Nb exibiu uma rugosidade um pouco maior de aproximadamente 3,17 nm.

⁵ Para estimar a rugosidade dos substratos de Nb e vidro foram tomados pontos sob as curvas de XRR.

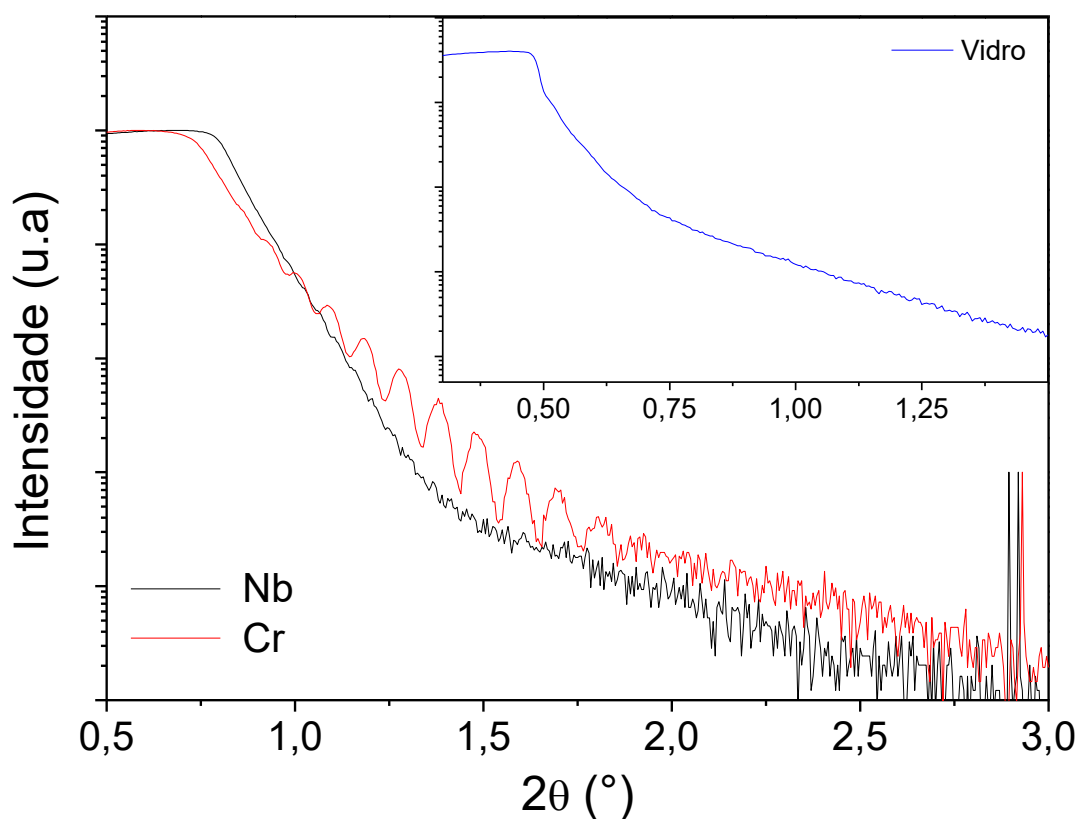


Figura 45. Curvas de reflectometria de raios X dos substratos. Na inserção do gráfico, a curva de XRR para o vidro é representada pela curva azul, para o Nb pela curva preta e para o Cr pela curva vermelha.

O gráfico do FWHM dos filmes de ZnO depositados sobre os diferentes substratos, obtidos através do pico (002) dos DRX em função da rugosidade dos substratos, é mostrado na Figura 46. Com o aumento da rugosidade do substrato de 2,13 nm para 3,17 nm, observou-se o aumento do FWHM de 0,39 para 0,54. Tais resultados mostram que a cristalinidade dos filmes é fortemente influenciada pela rugosidade do substrato. Na inserção da Figura 46 são mostrados os ajustes feitos para determinar a rugosidade dos substratos (Nb e Cr).

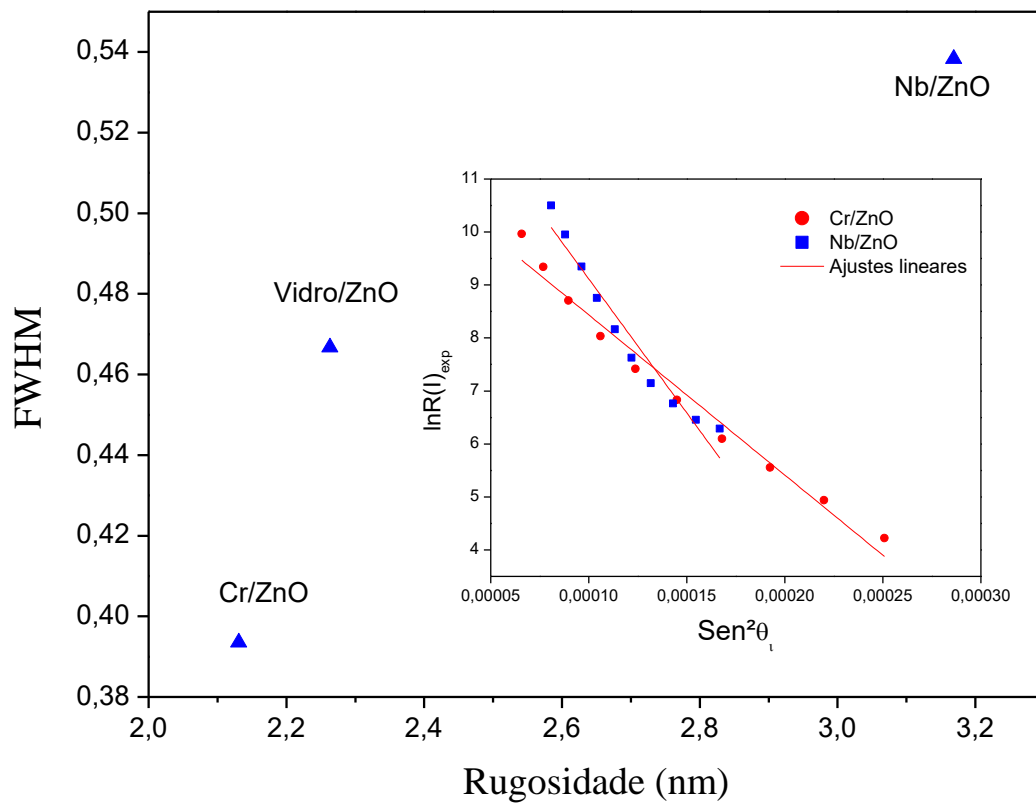


Figura 46. Gráfico da FWHM dos filmes de ZnO depositados sob diferentes substratos em função da rugosidade dos substratos. Na inserção são mostrados os ajustes para determinar a rugosidade dos substratos (Nb e Cr).

A espessura dos filmes de ZnO depositados sobre o vidro foi obtida através da curva de reflectometria de raios X (Figura 47) e seu valor é de 41,97 nm. A rugosidade e a densidade de massa do filme de ZnO são respectivamente 2,72 nm e 6,64 g/cm³. Na inserção do gráfico é mostrado o ajuste linear do gráfico das posições angulares em função da ordem dos máximos de interferência, utilizado para a determinação da espessura.

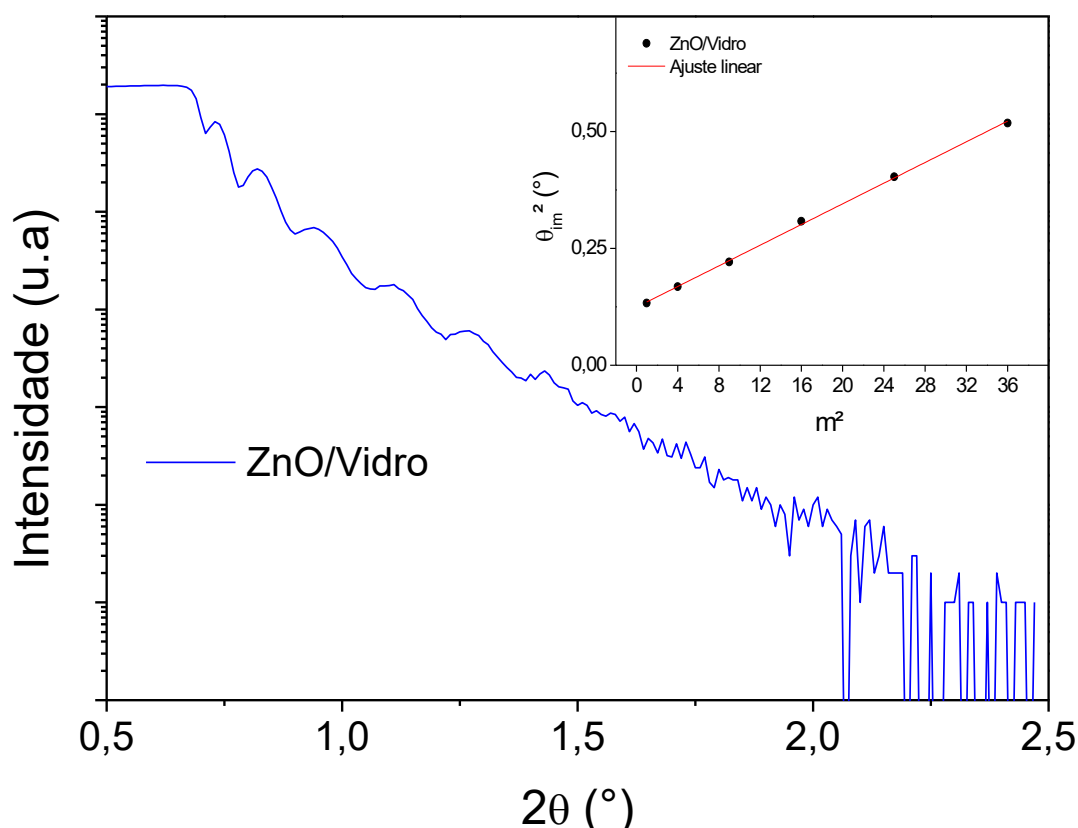


Figura 47. Curva de XRR do filme de ZnO depositado sob o vidro. No insert é mostrado o ajuste linear do gráfico das posições angulares em função da ordem dos máximos de interferência.

A resistividade como função da tensão aplicada (de 5V à 15V) para os filmes de ZnO depositados sob Cr e Nb é mostrada na Figura 48. Como mostrado, a resistividade dos filmes de ZnO quando depositados sobre Cr diminui cerca de $1,5 \times 10^7 \Omega \cdot mm$ (60%) que se deve as mudanças microestruturais presentes na interface substrato/ZnO. Na inserção são mostradas as curvas IxV, realizadas com tensão máxima de 5V, nas quais observou-se um comportamento ôhmico para as amostras.

Figura 48. Resistividade dos filmes de ZnO depositados sob Cr e Nb em função da tensão de medida. Na inserção são mostradas as curvas do logaritmo da corrente em função da tensão aplicada, um comportamento ôhmico foi observado para as amostras.

Em síntese, os filmes crescidos sob o substrato de Nb perdem sua orientação preferencial com relação ao plano (002) e apresentam um resistividade menor que a dos filmes depositados sob substratos de Cr.

4.3 EFEITO DA INTERFACE NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E ELÉTRICAS DO ZnO DOPADO COM Cr

Nesta seção são apresentados os resultados do efeito da interface nas propriedades dos filmes de ZnO dopados com Cr crescidos sob diferentes substratos. A potência da fonte DC, na qual foi instalada o alvo de Cr, variou entre 6W e 10W para obtenção de filmes com diferentes quantidades de Cr. A partir das taxas de deposição foi estimado a concentração de Cr nas amostras como sendo 13,1%, 13,3%, 13,5%, 13,8% e 13,9%.

Na Figura 49 são mostrados os padrões de difração de raios X das amostras de ZnO e ZnO:Cr crescidos sob o vidro. As amostras puras e dopadas com 13,3% e 13,8% exibiram picos característicos da fase hexagonal wurtzita para o ZnO, confirmadas através da indexação com o banco de dados ICSD. No entanto, observou-se que a dopagem induz uma redução da intensidade do pico (002) e o aparecimento do pico (101) do ZnO. Para as amostras dopadas com 13,1%, 13,5% e 13,9% não foram observados picos referentes a estrutura do ZnO, em contrapartida, picos referentes ao óxido de cromo (CrO_2) foram observados.

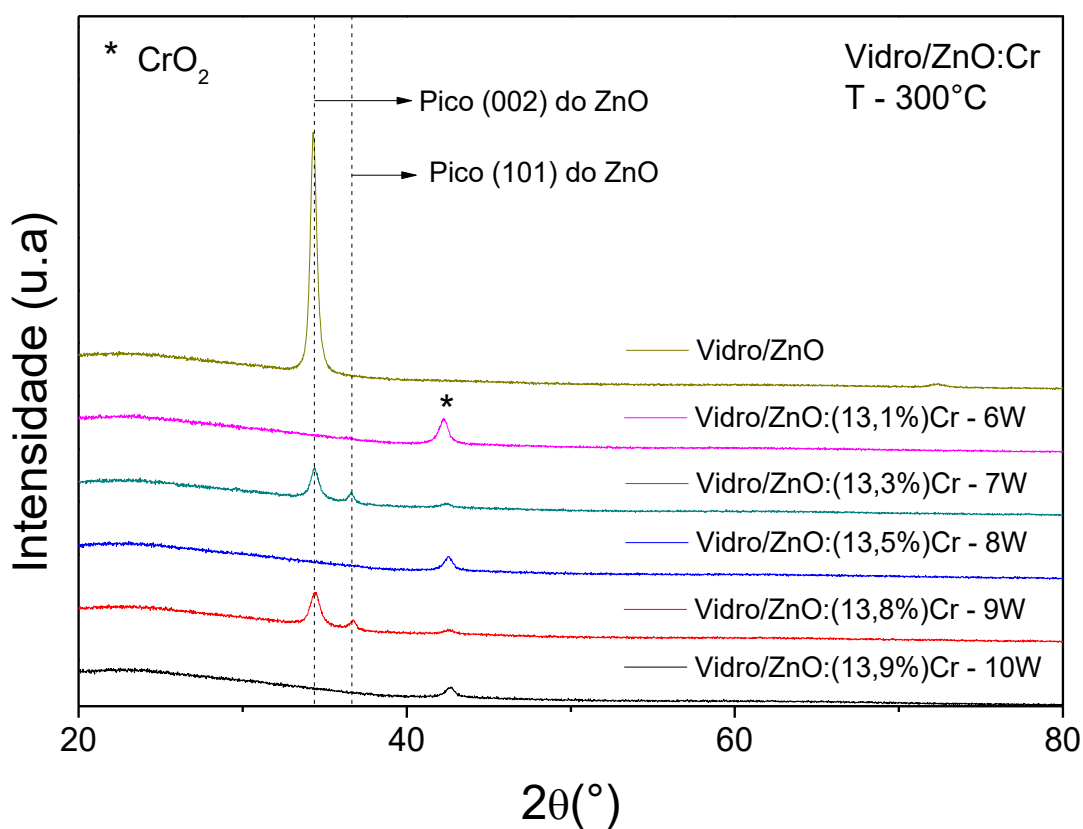


Figura 49. Padrão de difração de raios X para os filmes de ZnO puros e dopados crescidos sob substratos de vidro. No gráfico o símbolo (*) representa o pico referente ao Cr_2O_3 .

A presença do dopante Cr nas amostras provocou uma diminuição no tamanho do cristalito e uma contração da rede ao longo do eixo-c, como pode ser visto através da diminuição do parâmetro de rede c nas amostras dopadas com 13,3% e 13,8% (Tabela 14). Resultados similares foram observados por Hu, Chen, *et al.* (2008).

Tabela 14. Parâmetros da caracterização estrutural dos filmes puros e dopados com 13,3% e 13,8% de Cr.

Filme	2θ (°) pico (002)	Constante - c (nm)	FWHM (°) pico (002)	Tamanho do cristalito (nm)	I_{back}/I_{002}
Vidro/ZnO	34,3212	0,5221	0,4667	20,0136	0,0925
Vidro/ZnO:(13,3%)Cr-7W	34,3813	0,5212	0,5958	15,6424	0,4670
Vidro/ZnO:(13,8%)Cr-9W	<u>34,4045</u>	0,5208	0,7803	11,9198	0,4532

Na Figura 50 são mostradas as curvas de reflectometria obtidas. Como pode ser observado, todas as curvas apresentam franjas com espaçamentos próximos, o que mostra que os filmes apresentam espessuras semelhantes. No entanto, com o aumento da concentração do dopante as franjas se tornam menos nítidas e a diminuição na intensidade dos raios X refletidos é levemente acentuada, indicando o aumento da rugosidade dos filmes com o aumento da concentração do dopante.

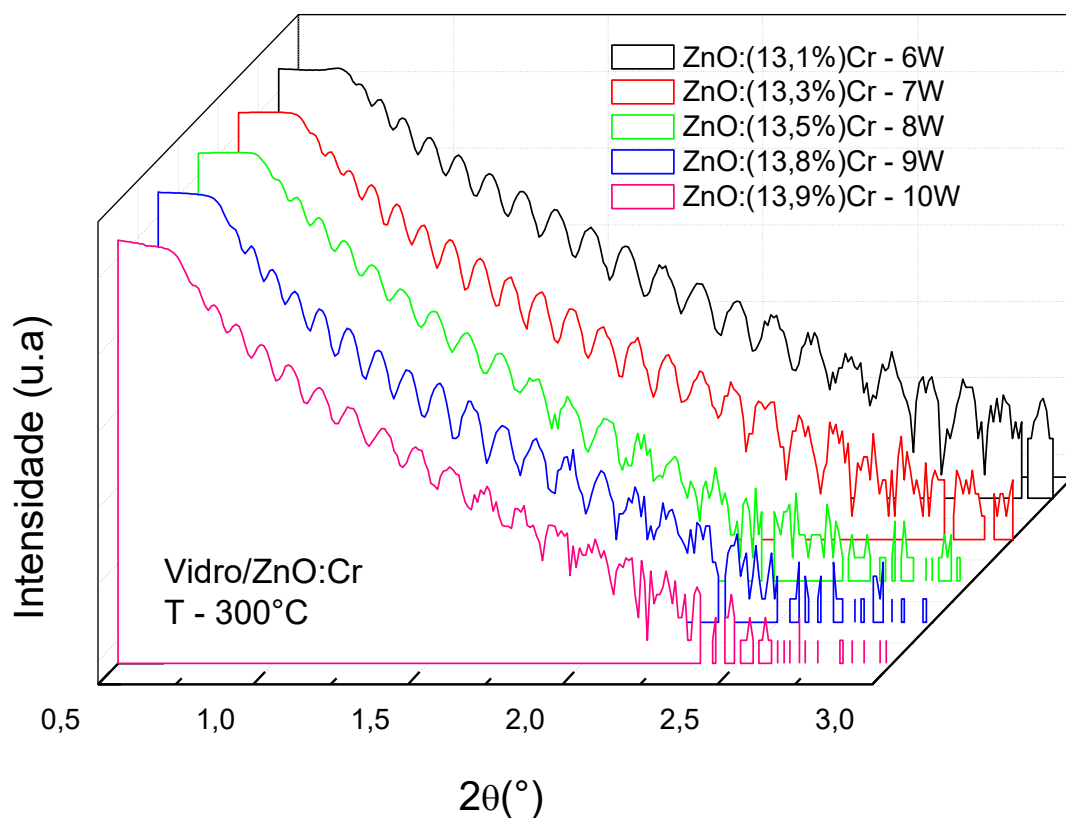


Figura 50. Curvas de reflectometria de raios X para os filmes de ZnO puros e dopados com Cr depositados sob substratos de vidro.

Na tabela 15 são mostrados os valores da espessura, rugosidade e densidade eletrônica e de massa dos filmes de ZnO obtidos após a análise das curvas de reflectometria. Os filmes apresentam espessuras próximas e um aumento da rugosidade foi observado com o aumento da concentração do dopante.

Tabela 15. Espessura, rugosidade e densidades eletrônicas e de massa dos filmes de ZnO puros e dopados com Cr.

Amostra	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)	$\rho_e (1/cm^3) \times 10^{24}$	$\rho_m (g/cm^3)$
Vidro/ZnO:(13,1%)Cr-6W	$56,6 \pm 3,8$	$1,48 \pm 0,28$	2,58	9,45
Vidro/ZnO:(13,3%)Cr-7W	$73,4 \pm 16,4$	$1,59 \pm 0,30$	2,41	8,83
Vidro/ZnO:(13,5%)Cr-8W	$65,5 \pm 12,3$	$2,05 \pm 0,47$	2,34	8,58
Vidro/ZnO:(13,8%)Cr-9W	$70,6 \pm 12,5$	$1,95 \pm 0,34$	2,36	8,64
Vidro/ZnO:(13,9%)Cr-10W	$67,5 \pm 7,2$	$2,01 \pm 0,42$	2,44	8,94

Curvas de espectroscopia na região do UV-Vis (Figura 51) mostram que todos os filmes exibem uma baixa absorção na região do visível, uma transmitância de 70% e 82% foi observada na região do visível para as amostras de ZnO:(13,9%)Cr e ZnO, respectivamente. Com a adição do dopante, verifica-se que a banda de absorção em 350 nm presente na amostra pura é suprimida.

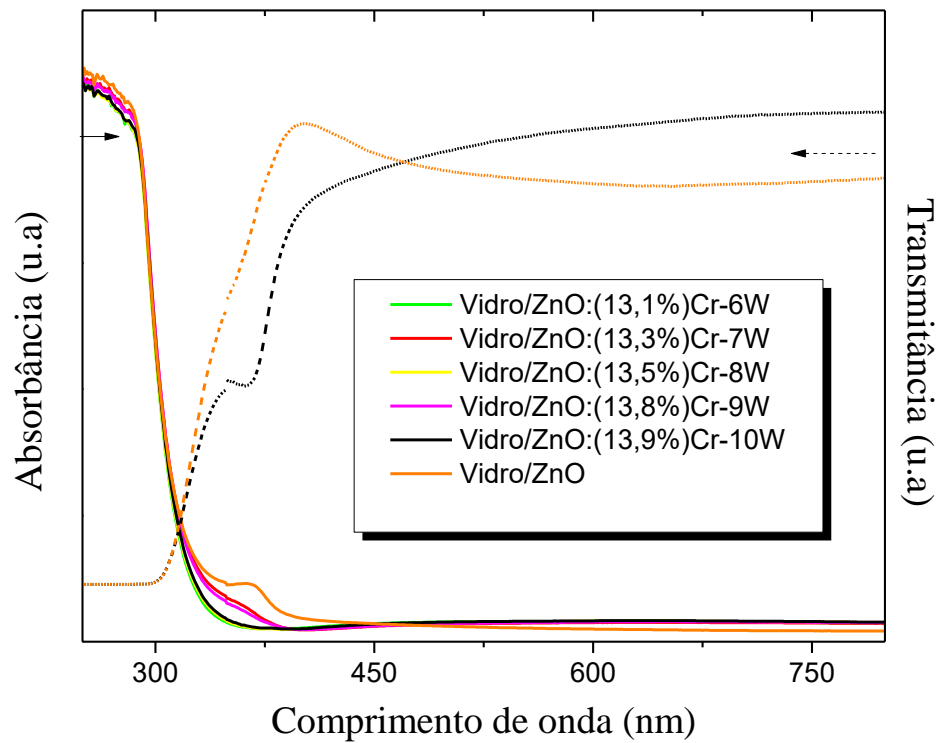


Figura 51. Curvas de absorvância e transmitância (linha pontilhada) para as amostras de ZnO puras e dopadas depositadas sob o substrato de vidro.

Na Figura 52 é mostrado o gráfico do coeficiente de absorção em função da energia do fóton e em concordância com a literatura a amostra pura apresentou energia de gap de 3,20eV. A presença de bandas na região entre 1,6eV e 3eV (inserção da Figura 52) indicam uma

diminuição na energia de gap das amostras, mostrando que a adição do dopante melhora a condutividade das amostras.

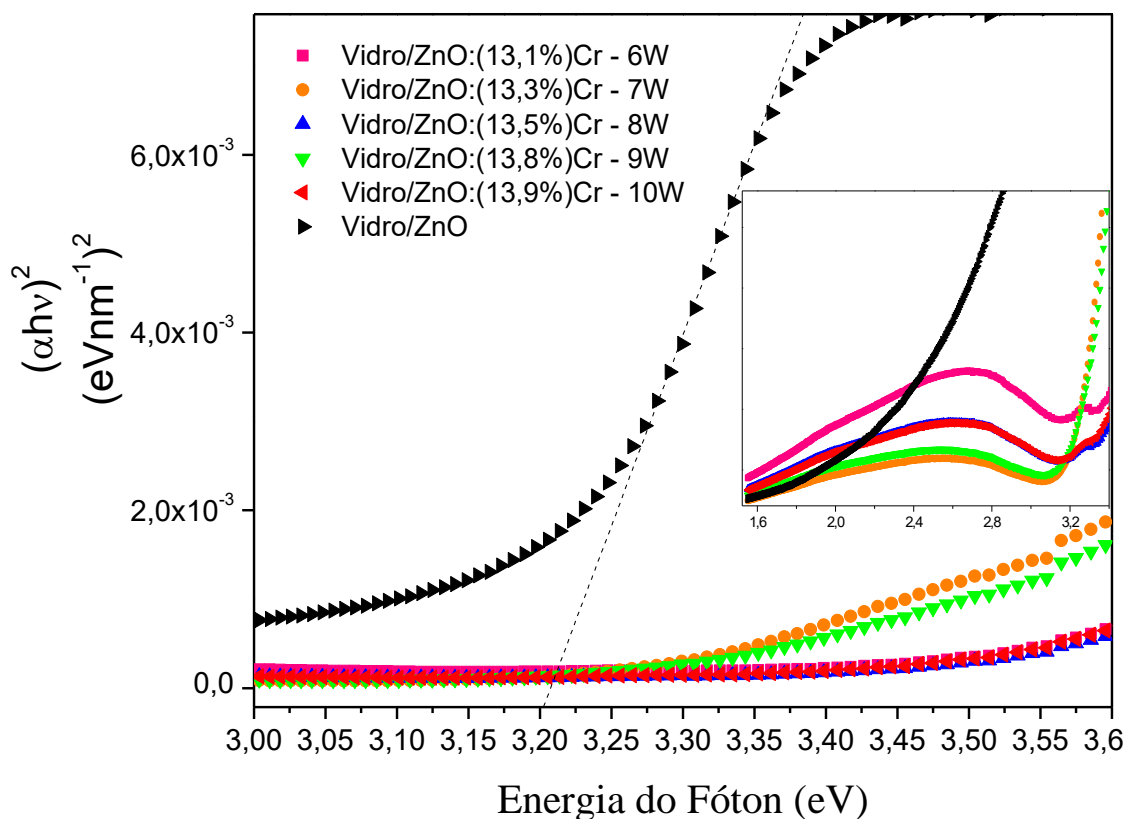


Figura 52. Curvas da energia do coeficiente de absorção ($\alpha h\nu$) em função da energia do fóton ($h\nu$). A linha tracejada é a extrapolação ($\alpha h\nu = 0$) utilizada para o cálculo da energia de gap da amostra.

O padrão de difração de raios X dos filmes de ZnO puro e dopados com Cr depositados sob substratos de Cr é mostrado na Figura 53. Nas amostras puras e dopadas com 13,1%, 13,8%, os picos do ZnO com intensidades muito pequenas referentes a fase hexagonal wurtzita e ao Cr foram observados e indexados de acordo com o banco de dados ICSD. Observa-se que com a adição do dopante a intensidade do pico (002) diminui, revelando uma deterioração da cristalinidade das amostras. Picos com baixa intensidade associados ao óxido cromo (Cr_2O_3) (PDF – 96-901-4204) são observados para as amostras dopadas, possivelmente devido a oxidação do Cr que em contato o ar podem ter se oxidado.

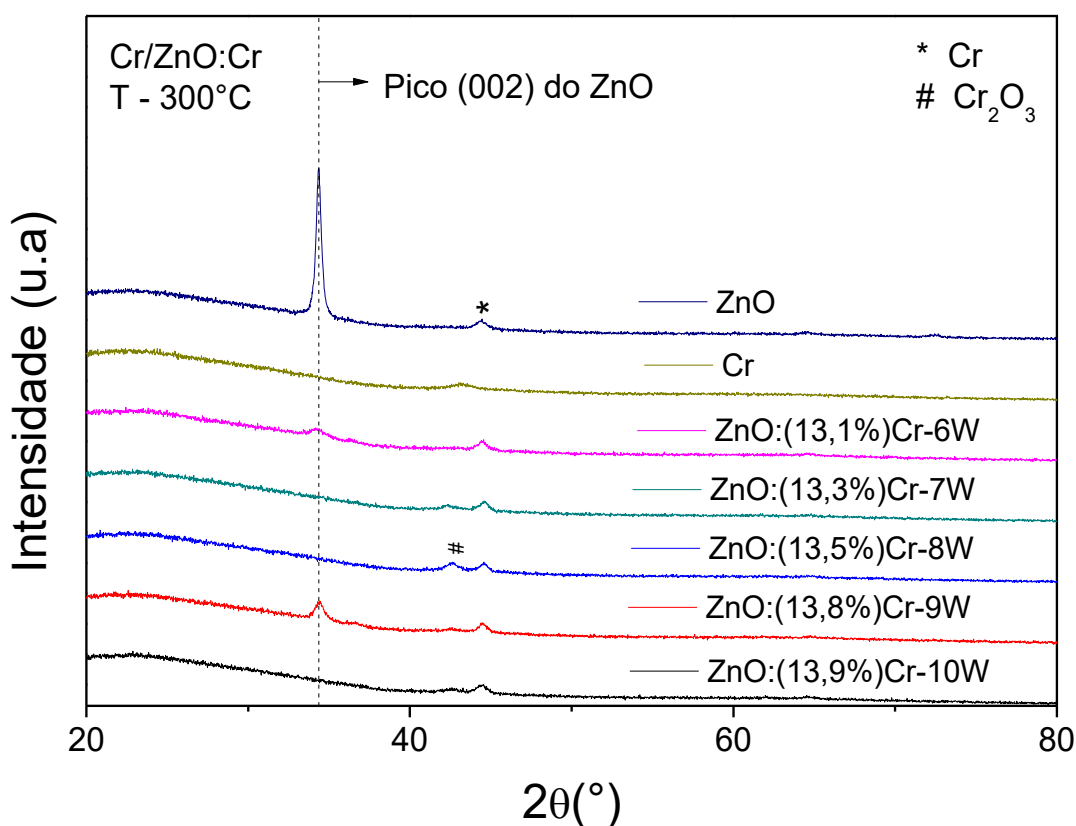


Figura 53. Padrão de difração de raios X das amostras de ZnO puras e dopadas depositadas sob substratos de Cr. No gráfico os símbolos (*) e (#) representam os picos associados ao Cr e ao Cr₂O₃, respectivamente. A linha tracejada representa a posição do pico (002) do ZnO

Na Figura 54 é mostrado o padrão de difração de raios X das amostras puras e dopadas com Cr depositadas sobre substratos de Nb. Apenas nas amostras pura e dopada com 13,1% de Cr, observa-se o pico (002) de baixa intensidade do ZnO associados a fase hexagonal wurtzita.

Nas amostras dopadas com 13,3%, 13,5%, 13,8% e 13,9% um alargamento do pico em 37,61° é observado. Tal ocorrido se deve a proximidade dos picos (101) relativo ao ZnO e do pico relativo ao NbO. Estes resultados sugerem que, diferente dos filmes depositados sob Cr, há a uma mudança na direção de crescimento preferencial nos filmes de ZnO dopados com Cr depositados sob substratos de Nb. Observa-se também que nas amostras onde o pico (002) do ZnO não foi observado, o pico de baixa intensidade relativo ao Cr₂O₃ é observado.

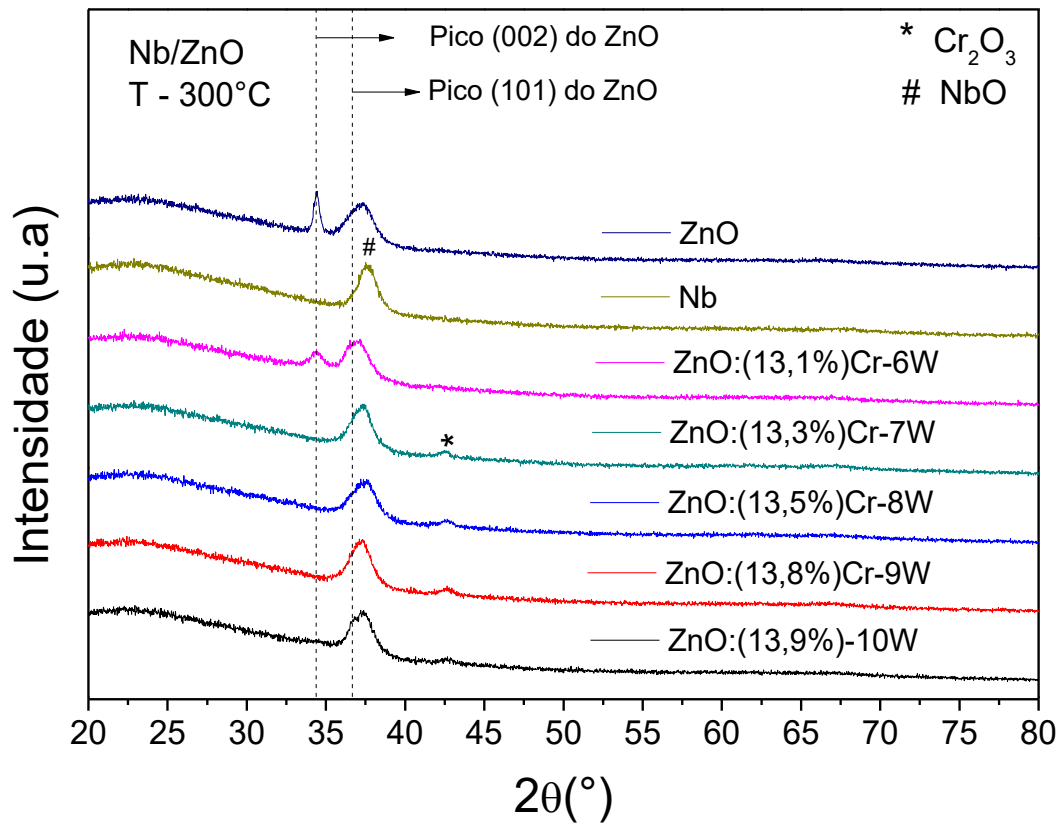
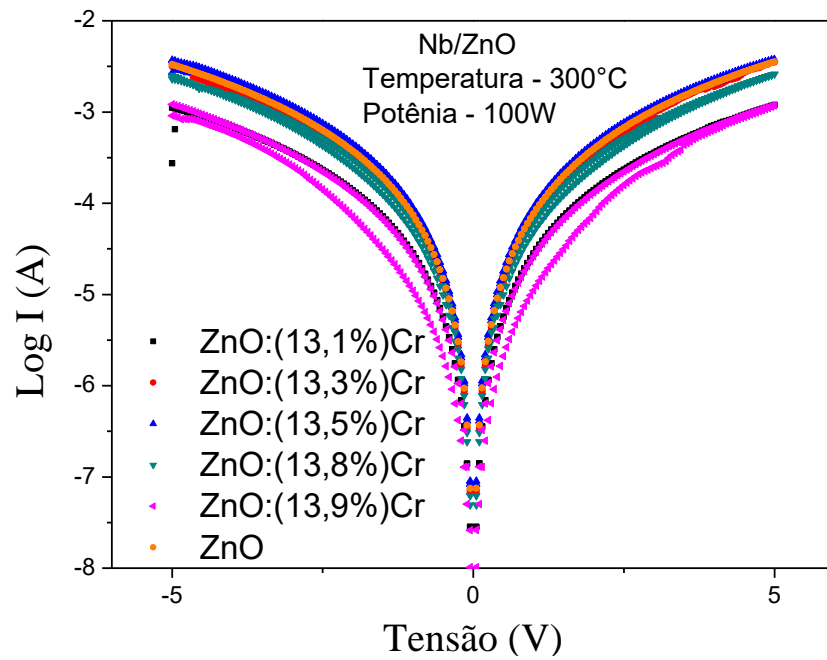


Figura 54. Padrão de difração de raios X dos filmes de ZnO puros e dopados depositados sob substratos de Nb. As linhas tracejadas representam os picos de ZnO, os símbolos (*) e (#) representam os picos relativos ao NbO e Cr_2O_3 , respectivamente.

Curvas IxV em função da concentração de dopante para as amostras dopadas depositadas sobre Nb, obtidas aplicando uma tensão máxima de 5V, são mostradas a seguir na Figura 55-a. As curvas apresentam uma simetria característica de um comportamento memresistivo, que é caracterizado pela súbita mudança da resistência elétrica (HUANG, HUANG, *et al.*, 2013). Além disso, observou-se que de maneira geral as amostras depositadas sobre o Cr (Figura 55-b), assim como para as amostras puras descritas anteriormente, apresentam resistividades menores do que as depositadas sobre o Nb.

a)



b)

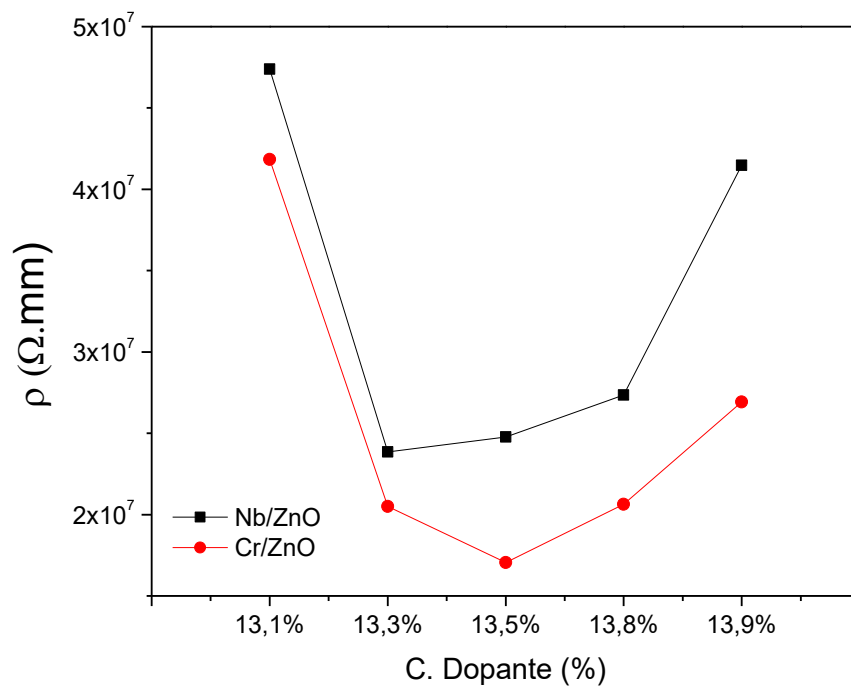


Figura 55. a) Comportamento da curva IxV para as amostras dopadas com Cr e depositadas sobre Nb. b) Resistividade das amostras dopadas com Cr em função da concentração do dopante para as amostras depositadas sobre Nb (curva em preto) e Cr (curva em vermelho).

As curvas IxV das amostras depositadas sob o Cr são mostradas na Figura 56 e com o aumento da concentração do dopante observa-se um aumento da intensidade de corrente. No entanto, quando uma tensão máxima de medida de 20V foi aplicada na amostra dopada com

13,9%, um comportamento elétrico diferente foi observado e a curva passou a apresentar uma assimetria caracterizada por um duplo pico característico de amostras ferroelétricas (TIAN, LIU, *et al.*, 2015; YANG, SONG, *et al.*, 2007). Todas as amostras apresentam intensidades de correntes inferiores à da amostra pura devido a diminuição de portadores de cargas, que no ZnO puro são elétrons e buracos (FUJIHARA, SASAKI e KIMURA, 2001).

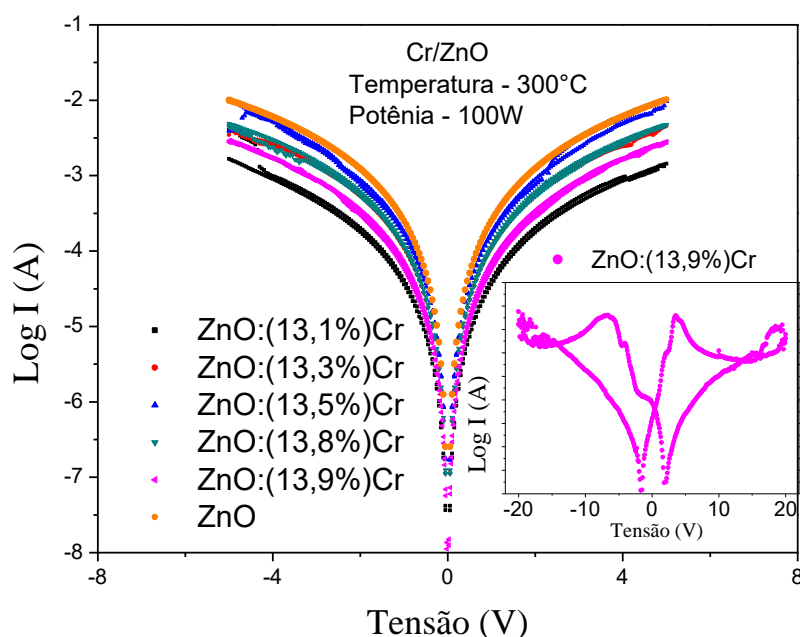


Figura 56. Comportamento da curva IxV para as amostras dopadas com Cr e depositadas sob Cr. Na inserção é mostrada a curva IxV da amostra dopada com 13,9% de depositada sobre o Cr ao aplicar uma tensão de 20V.

Em resumo, observou-se uma mudança nas características estruturais e elétricas dos filmes de ZnO dopados com Cr quando depositados sob substratos de Cr e Nb. Quando depositadas sobre substratos de Cr, o DRX das amostras puras mostrou um crescimento com orientação preferencial ao longo do eixo-c, ao contrário da amostra crescida sobre o Nb na qual o pico (002) deixa de ser o mais intenso e o pico (101) é observado. Nas amostras dopadas, observou-se uma grande deterioração da cristalinidade quando crescidas sobre o Cr, no entanto, nas amostras crescidas sob o Nb a mudança de direção de crescimento preferencial foi observada. As curvas IxV revelaram que independente da concentração de dopante, todas as amostras crescidas sobre o Cr apresentaram resistividades inferiores as das amostras crescidas sobre o Nb.

4.4 EFEITO DA INTERFACE NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E ELÉTRICAS DO ZnO DOPADO COM Cu

Nesta seção são apresentados os resultados do efeito da interface nas propriedades dos filmes de ZnO dopados com Cu crescidos sobre diferentes substratos. Nestas amostras, a potência na fonte ‘DC’ foi elevada de 8W para 12W e as concentrações de Cu nas amostras estimadas através das taxas de deposições, foram 18,4%, 19,2%, 20%, 20,8% e 21,6%.

O padrão de difração de raios X das amostras de ZnO e ZnO:Cu depositadas sobre o vidro é mostrado na Figura 57. Embora não sejam observados picos do Cu, quantidades pequenas podem existir mas que não foram detectadas pelo DRX, no entanto, serão necessárias outras técnicas para a confirmação deste resultado. Todas as amostras exibiram picos característicos do ZnO correspondente a fase hexagonal wurtzita, confirmadas através da indexação com o banco de dados ICSD. No entanto, com a adição do dopante Cu há uma forte diminuição na intensidade do pico (002) e os picos (100) e (101) são observados. O excesso de Cu na estrutura do ZnO pode ser energeticamente favorável a cristalização de Cu metálico que suprime a orientação preferencial ao longo do eixo-c (LEE, LEE, *et al.*, 2001; WANG, SONG, *et al.*, 2007). Estes resultados mostram que a incorporação do dopante Cu deteriora a cristalinidade dos filmes. Resultados similares foram encontrados por Liu, *et al.* (2015) e Peng, *et al.* (2008).

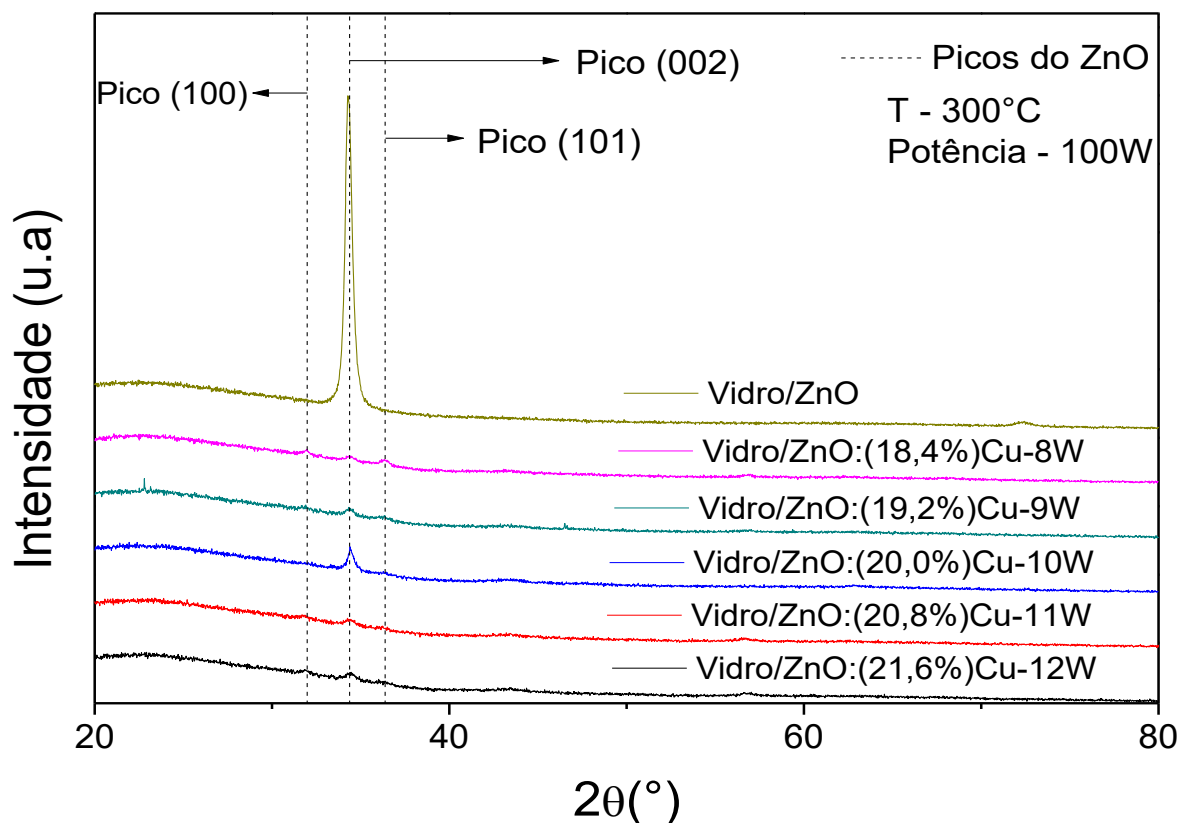


Figura 57. Padrão de DRX das amostras puras e dopadas com Cu depositadas sobre o vidro. Os picos (100), (002) e (101) relativos ao ZnO são indicados pelas linhas tracejadas.

As curvas de XRR das amostras são mostradas na Figura 58. Nas amostras dopadas com 18,4% e 21,6% nenhuma franja de interferência é observada. Na amostra dopada com 21,6% há uma queda abrupta dos raios X refletidos no intervalo de $0,5^\circ$ a 1° , indicando uma alta rugosidade destes filmes. Por outro lado, nas amostras dopadas com 19,2% e 20,8%, franjas de interferência com larguras próximas, sendo mais nítidas nas amostras dopadas com 19,2%, foram observadas. Um comportamento não esperado é observado para a amostra dopada com 20% de Cu, onde a curva de XRR apresenta franjas largas, indicando que estes filmes possuem espessuras muito menores em relação aos demais filmes.

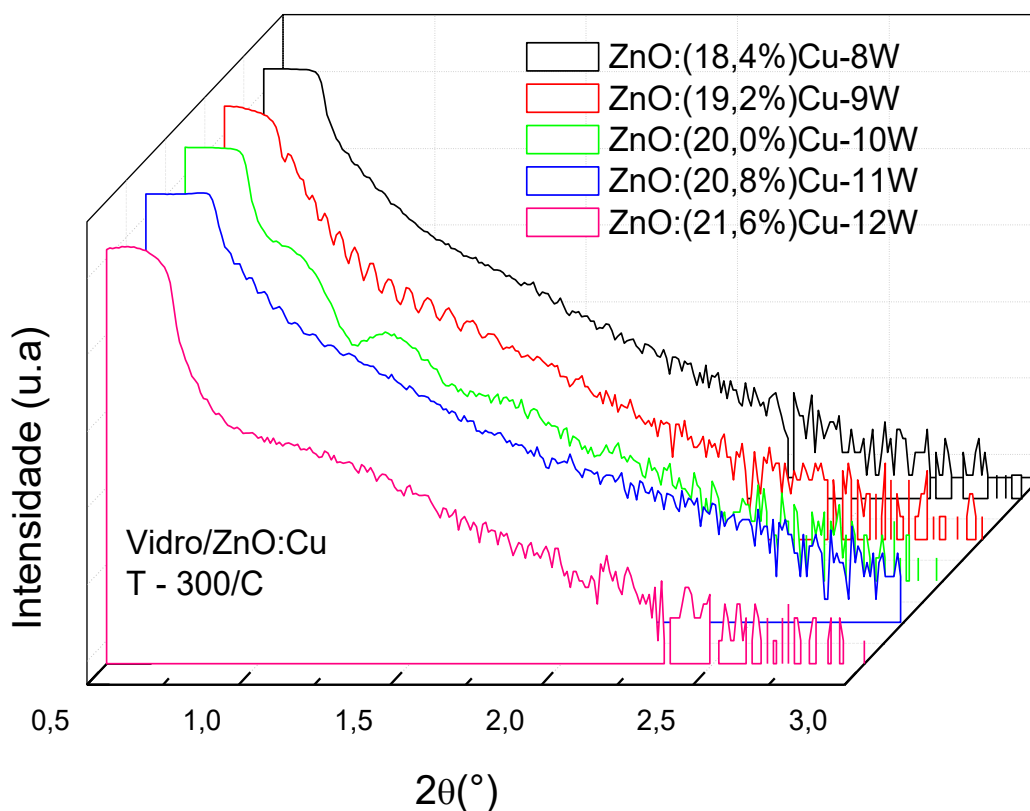


Figura 58. Curvas de XRR dos filmes de ZnO dopados com Cu depositados sob substratos de vidro.

A espessura, as densidades eletrônica e de massa e a rugosidade das amostras dopadas com 19,2% e 20,8% foram obtidas através das curvas de XRR e são mostradas na tabela 16.

Tabela 16. Espessura, rugosidade e densidades eletrônicas e de massa dos filmes de ZnO puros e dopados com Cr.

Amostra	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)	$\rho_e (1/cm^3) \times 10^{24}$	$\rho_m (g/cm^3)$
Vidro/ZnO:(19,2%)Cu-9W	$98,0 \pm 14,3$	$2,06 \pm 0,48$	1,99	7,33
Vidro/ZnO:(20,8%)Cu-11W	$90,7 \pm 9,1$	$2,37 \pm 0,75$	2,25	8,30

Na Figura 59 são mostradas as curvas de espectroscopia na região do UV-Vis. Com a adição do dopante a absorção das amostras, de modo geral, cresce em relação a amostra pura e observa-se que nas amostras dopadas uma pequena banda de absorção próximo a 600 nm. No entanto, todas as amostras mostram uma baixa absorção na região no visível, sendo maior para as amostras dopadas, seguida de uma larga banda de absorção na região do ultravioleta próximo.

Uma transmitância de 82% e 20% foi observada na região do visível para as amostras de ZnO e ZnO:(20,0%)Cu, respectivamente. Resultados similares foram encontrados por Bahsi (2007).

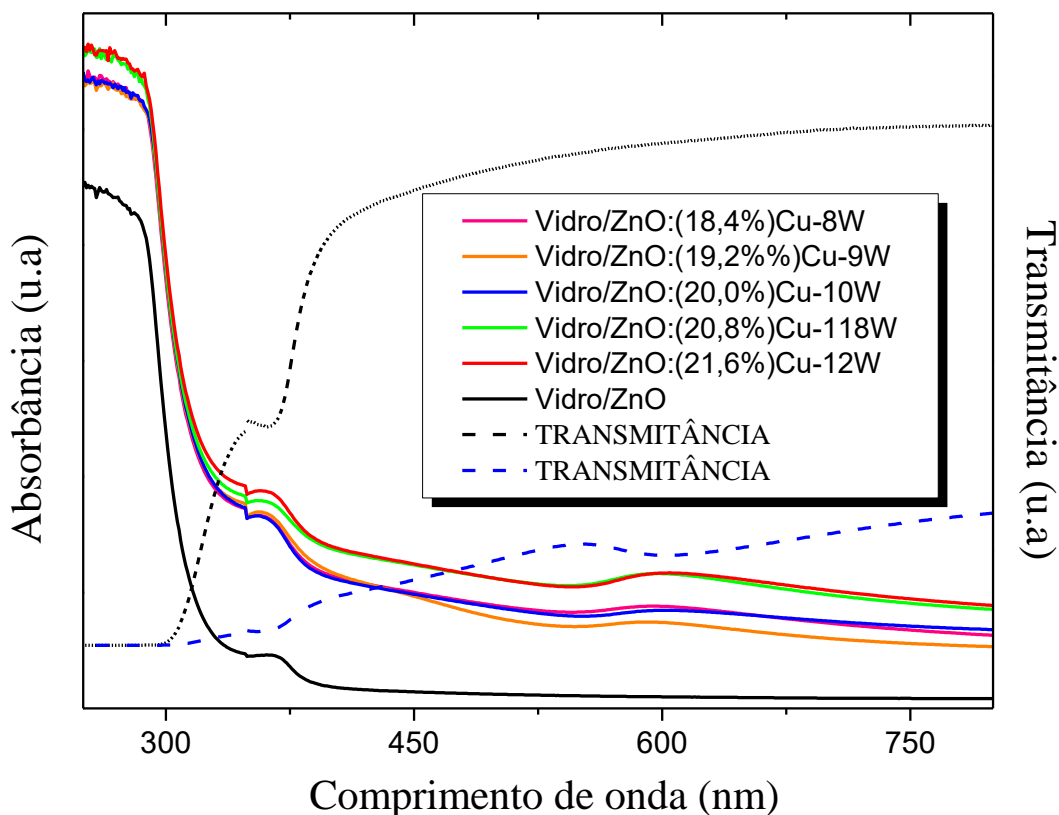


Figura 59. Curvas de absorvância e transmitância (linha pontilhada) para as amostras de ZnO puras e dopadas depositadas sob o substrato de vidro. São mostradas as curvas de transmitância das amostras puras (linha preta tracejada) e dopadas com 20% de Cu (linha pontilhada azul).

Na Figura 60 é mostrado o gráfico do coeficiente de absorção em função da energia do fóton, uma boa linearidade foi encontrada ao considerar transições diretas ($r = 1/2$). Observa-se que com a adição do dopante a energia de gap das amostras, calculada através da equação de Tauc, diminui significativamente. Os átomos intersticiais de Cu na estrutura do ZnO podem compartilhar oxigênio com o Zn, causando uma redução na concentração de portadores que são doados por Zn intersticiais e vacâncias de oxigênio (WANG, SONG, *et al.*, 2007). Desta forma, o nível de Fermi desloca-se para energias mais baixas reduzindo a energia de gap das amostras dopadas (BAHSI e ORAL, 2007).

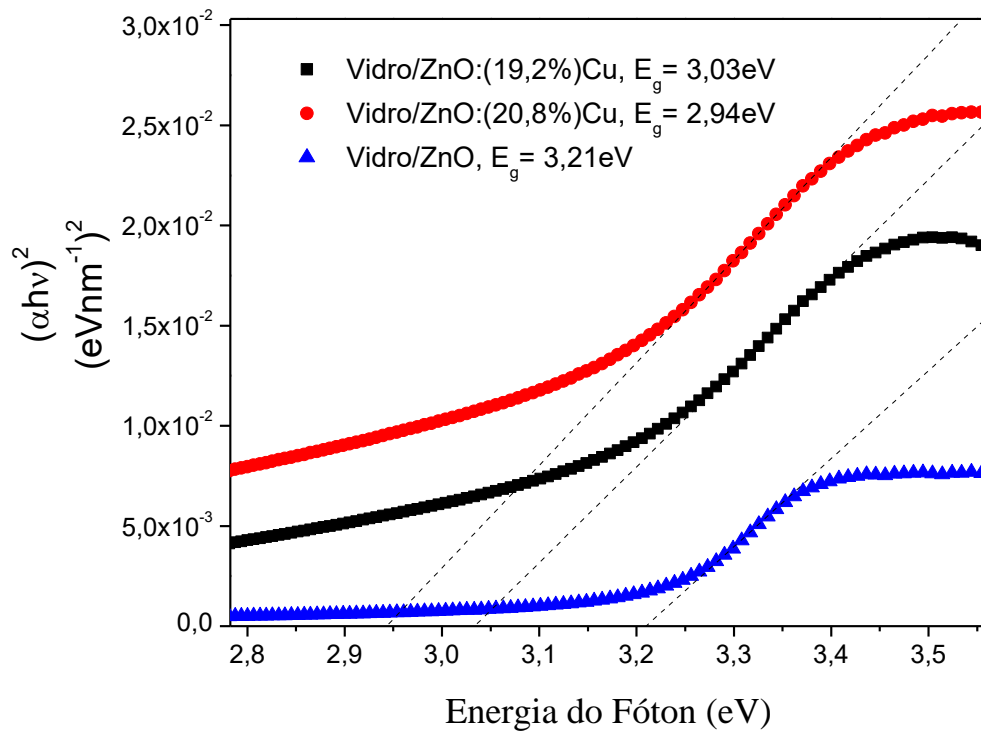


Figura 60. Curvas da energia do coeficiente de absorção ($\alpha h\nu$) em função da energia do fóton ($h\nu$). A linha tracejada é a extrapolação ($\alpha h\nu = 0$) utilizada para o cálculo da energia de gap das amostras.

Na Figura 61 são mostrados os padrões de DRX das amostras puras e dopadas com Cu crescidas sobre o Cr. Em todas as amostras, picos do ZnO indexados de acordo com banco de dados ICSD, referentes a fase hexagonal wurtzita são observados. No entanto, na amostra pura somente o pico (002) associado ao ZnO e o pico relativo ao Cr são observados. Apenas na amostra de ZnO:(20%)Cu observa-se a presença do pico relativo ao dopante Cu (PDF – 96-710-1256), indicando a perfeita incorporação do dopante na estrutura do ZnO (LIU, WANG, *et al.*, 2015).

Um comportamento análogo ao das amostras depositadas sobre o vidro foi observado. Com a adição do dopante, apesar do substrato ser diferente, também observa-se a deterioração da cristalinidade dos filmes, que deixam de exibir um crescimento com orientação preferencial ao longo do eixo-c, como pode ser visto pela diminuição da intensidade do pico (002) e o aparecimento dos picos (100) e (101) relativos ao ZnO. Entretanto, na amostra dopada com 20% de Cu, ocorre a diminuição na intensidade dos picos (100) e (101) em detrimento do aumento da intensidade do pico (002).

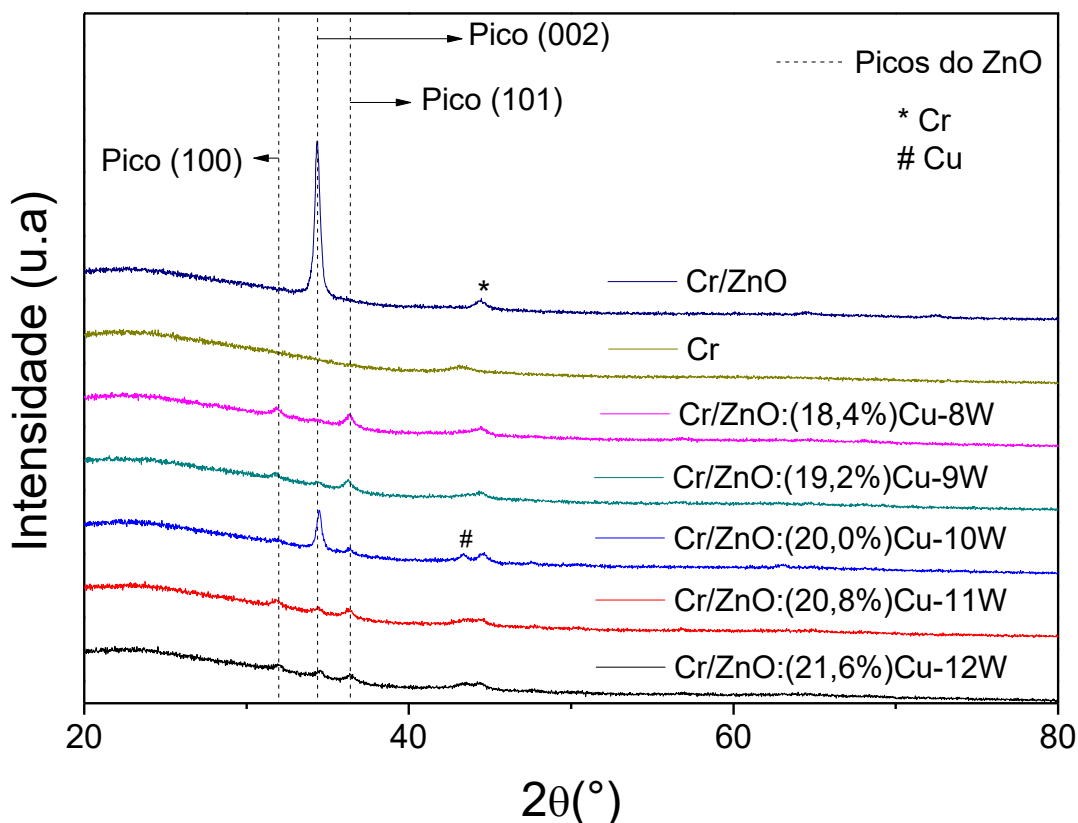


Figura 61. Padrão de DRX do substrato e das amostras puras e dopadas depositadas sob substrato de Cr. Os picos relativos ao ZnO são representados pelas linhas tracejadas, sendo (100), (002) e (101), respectivamente.

As amostras puras e dopadas com Cu depositadas sob substratos de Nb apresentaram picos do ZnO referentes a fase hexagonal wurtzita (Figura 62), indexadas de acordo com o banco de dados ICSD. Todas amostras exibem o pico relativo ao NbO e observam-se picos do dopante Cu nas amostras dopadas 18,4%, 20,8% e 21,6%.

Da mesma forma que nas amostras dopadas com Cr e crescidas sobre o Cr, também é observado um alargamento do pico próximo ao ângulo 37° nas amostras depositadas sobre o Nb, devido a proximidade dos picos do NbO e do (101) do ZnO. A presença do dopante Cu também deteriora a cristalinidade dos filmes crescidos sob o Nb que passam a exibir uma estrutura policristalina, como pode ser visto pela presença dos picos (100), (002) e (101).

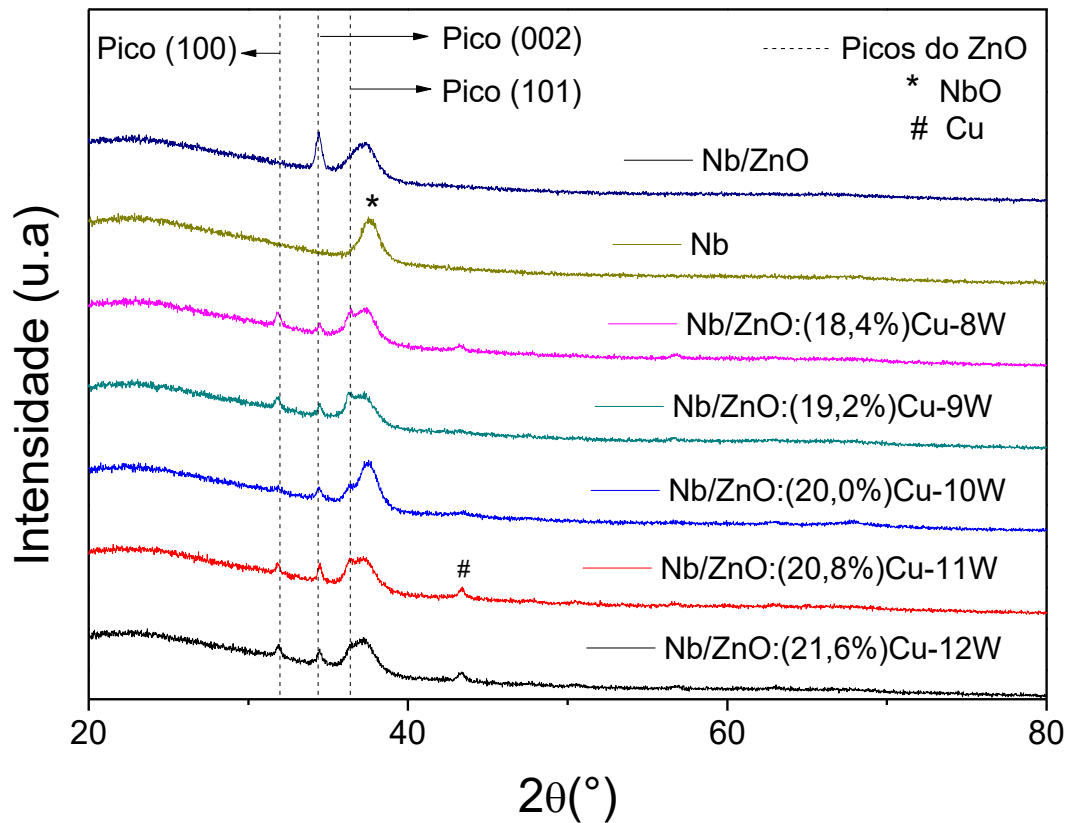
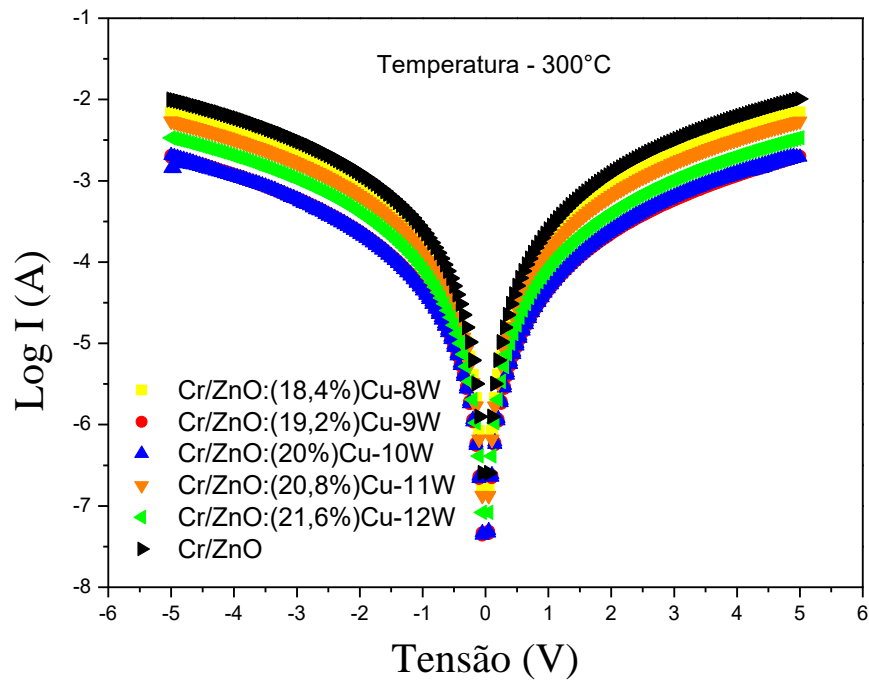


Figura 62. Padrão de DRX das amostras puras e dopadas com Cu depositadas sob substratos de Nb.

Na Figura 63 são mostradas as curvas IxV em escala logarítmica das amostras dopadas, obtidas aplicando uma tensão máxima de 5V em temperatura ambiente. De modo geral, nas amostras dopadas e depositadas sobre o Cr foi observado a diminuição da corrente em relação a amostra pura (Figura 63-a). A diminuição da corrente pode ser atribuída a diminuição de defeitos causada pela incorporação do Cu na estrutura do ZnO (LIU, WANG, *et al.*, 2015), onde átomos de Cu intersticiais podem compartilhar O (oxigênio) com os átomos de Zn. Por outro lado, o excesso de Cu deteriora a cristalinidade e induz defeitos (WANG, SONG, *et al.*, 2007) na rede do ZnO e faz com que a corrente aumente novamente. No entanto, com o aumento da concentração do dopante a intensidade de corrente volta a aumentar devido a deterioração da cristalinidade causada pelo dopante Cu. Para as amostras crescidas sob o Nb (Figura 63-b), não se verificou a redução da corrente com a adição do dopante (inserção da Figura 63).

a)



b)

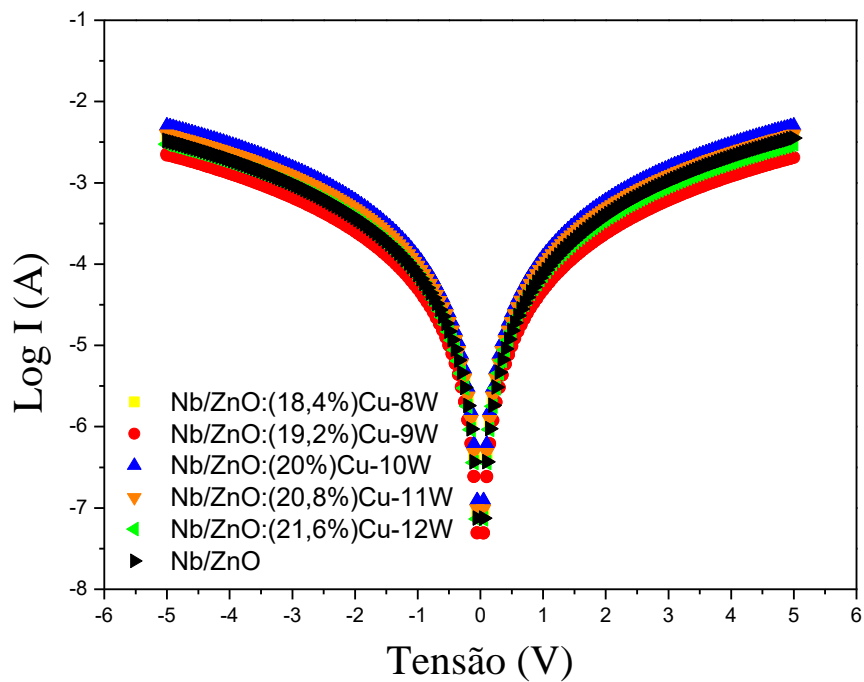


Figura 63. Comportamento da curva IxV para as amostras dopadas com Cu e depositadas sob a) Cr e b) Nb.

Os resultados mostraram que, independente do substrato utilizado, a dopagem com o Cu deteriora a cristalinidade dos filmes resultando em estruturas policristalinas. As medidas de espectroscopia na região do UV-Vis mostraram que há um aumento na absorbância das

amostras dopadas e uma diminuição da energia de gap das amostras devido a diminuição de defeitos com a incorporação do Cu. As curvas I-V mostraram que a resposta elétrica é bastante influenciada quando as amostras são crescidas sob o Cr, fazendo com que a intensidade de corrente diminua em relação a amostra pura.

4.5 EFEITO DA INTERFACE NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E ELÉTRICAS DO ZnO DOPADO COM Al

Nesta seção são apresentados os resultados do efeito da interface nas propriedades dos filmes de ZnO dopados com Al crescidos sobre diferentes substratos. A potência na fonte 'DC' foi elevada de 9W para 12W e foi estimada, através das taxas de deposições, uma variação na concentração do Al de 9,1% para 10,5% nas amostras.

O padrão de DRX das amostras puras e dopadas é mostrado na Figura 64. Dentre as amostras dopadas, apenas na dopada com 10,1% de Al observa-se picos do ZnO relativos a estrutura hexagonal wurtzita. A baixa intensidade pode ter impossibilitado a observação de picos nas outras amostras dopadas que, por sua vez, não foram detectados pelo equipamento.

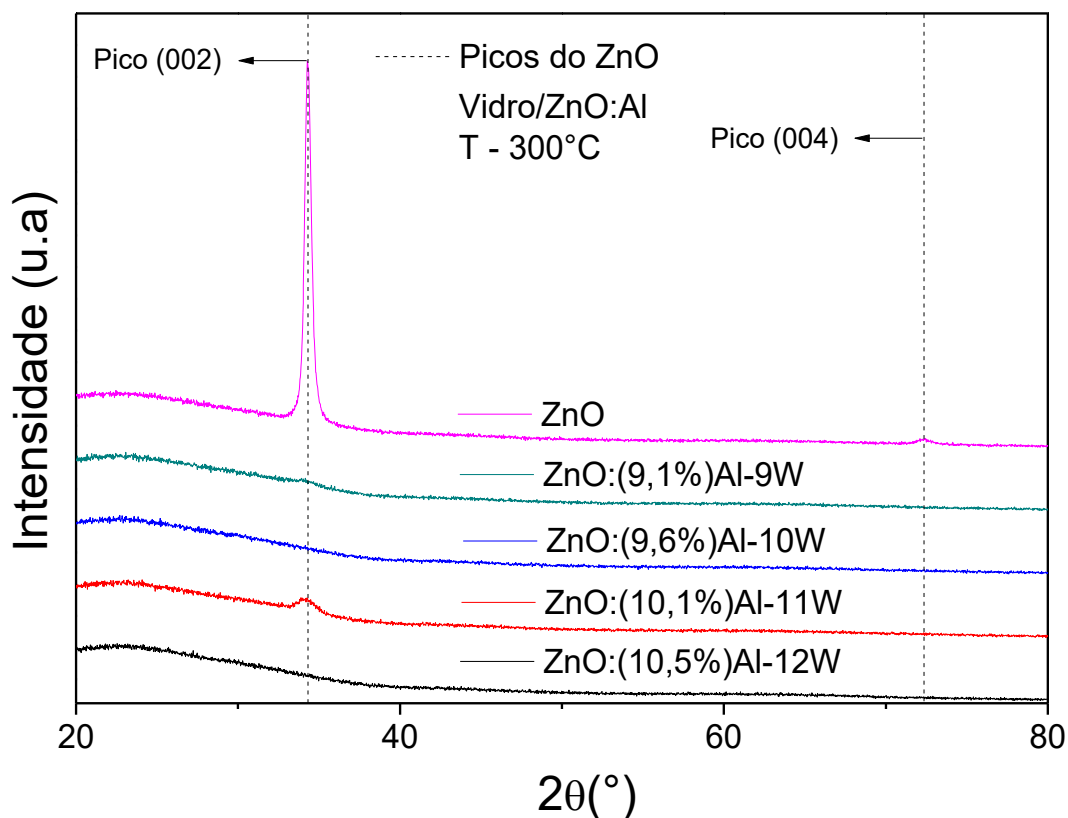


Figura 64. Padrão de DRX das amostras puras e dopadas com Al depositadas sob substratos de vidro. O pico (002) do ZnO é representado pela linha tracejada.

As curvas de reflectometria de raios X das amostras dopadas depositadas sobre o vidro são mostradas na Figura 65. Todas as curvas exibiram franjas de interferência largas e com larguras próximas, uma vez que as amostras possuem espessuras próximas. Para a amostra dopada com 10,1% de Al, a curva de reflectometria exibiu uma queda na intensidade refletida mais acentuada do que nas demais amostras. Tal resultado ocorre devido a rugosidade desta amostra ser superior à das outras.

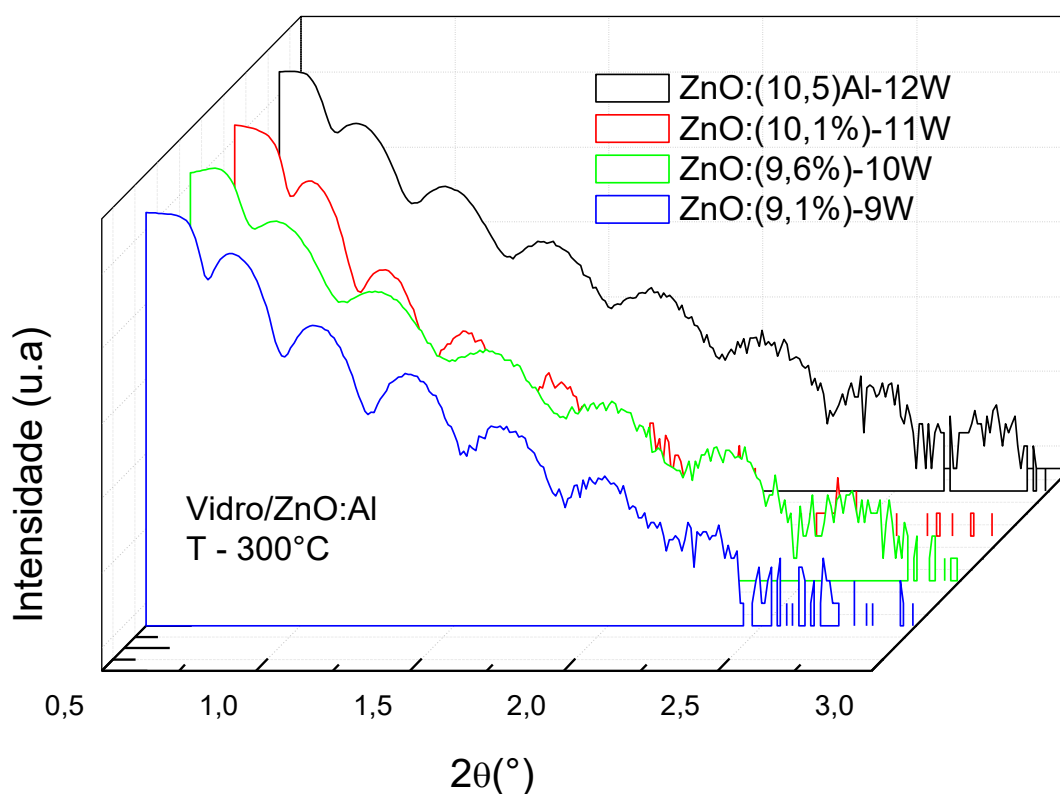


Figura 65. Curvas de reflectometria de raios x (XRR) das amostras dopadas com Al depositadas sob substratos de vidro. No gráfico nota-se a diminuição mais acentuada para a amostra dopada com 10,1% de Al, resultado desta amostra possuir rugosidade maior do que as demais amostras.

Na tabela abaixo são mostrados os valores de espessura, rugosidade e densidades eletrônicas e de massa das amostras dopadas, obtidos através da análise das curvas de reflectometria. Como esperado, os resultados mostraram valores de espessuras próximos para as amostras. No entanto, a espessura das amostras não variou linearmente com o aumento da concentração do dopante, possivelmente devido as taxas de deposições do alvo de Al serem muito próximas nas potências utilizadas. Como mencionado anteriormente, o filme dopado com 10,1% de Al exibiu maior rugosidade.

Tabela 17. Parâmetros das amostras dopadas com Al obtidos através das curvas de reflectometria de raios X.

Amostra	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)	$\rho_e (1/cm^3) \times 10^{24}$	$\rho_m (g/cm^3)$
Vidro/ZnO:(9,1%)Al-9W	$23,8 \pm 3,8$	$1,81 \pm 0,62$	1,89	8,15
Vidro/ZnO:(9,6%)Al-10W	$20,4 \pm 4,1$	$1,62 \pm 0,53$	1,66	7,17
Vidro/ZnO:(10,1%)Al-11W	$26,2 \pm 2,5$	$2,07 \pm 0,76$	1,95	8,41
Vidro/ZnO:(10,5%)Al-12W	$22,4 \pm 2,8$	$1,69 \pm 0,56$	1,74	7,53

Na Figura 66 são mostradas as curvas absorbância e transmitância das amostras puras e dopadas. Como pode ser observado, com adição do dopante Al houve uma queda na absorção das amostras e além disso, uma pequena banda de absorção existente próximo a 370 nm para a amostra pura é atenuada com a adição do dopante. Na região do visível, a amostra dopada com 9,1% de Al exibiu uma transmitância de 89% e a amostra pura 82%, decaindo bruscamente na região do ultravioleta.

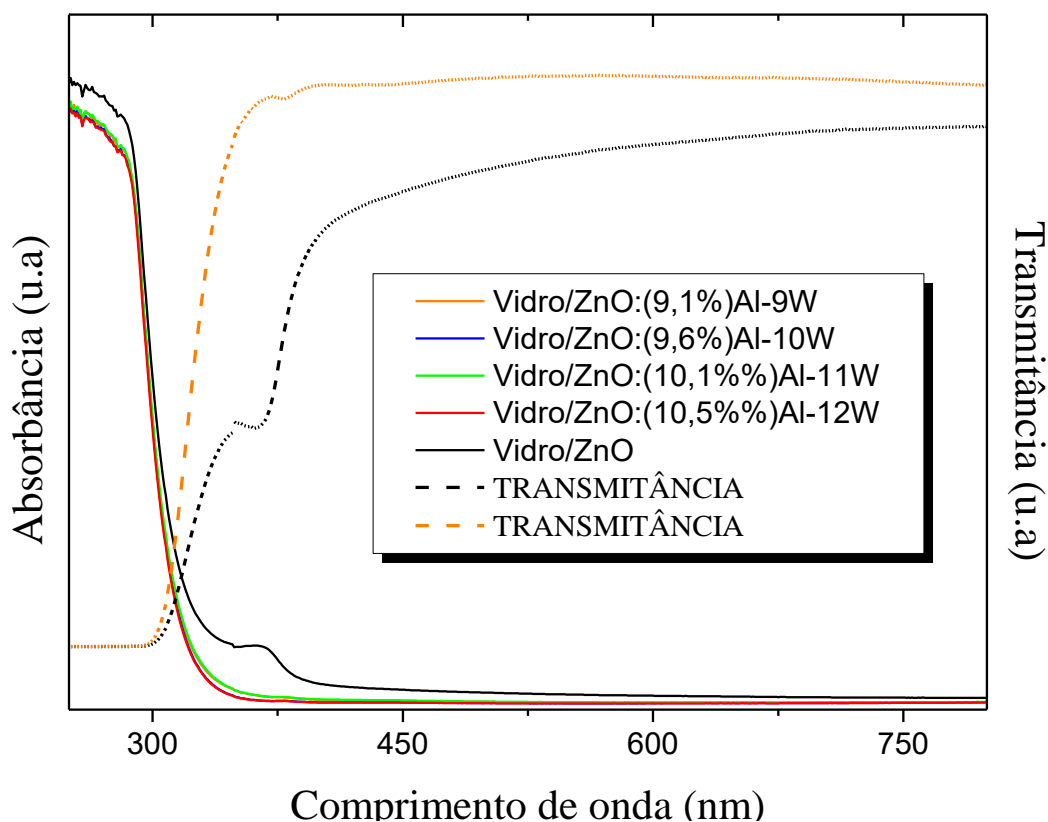


Figura 66. Curvas de absorbância e transmitância (linha tracejada) das amostras puras e dopadas com Al depositados sob substratos de vidro.

A energia de gap das amostras, calculada através da equação de Tauc, é mostrada na Figura 67. Com a adição do dopante, a energia de gap das amostras aumentou de 3,20eV para 3,59eV. Um aumento do gap de 3,53eV para 3,59eV com o aumento da concentração do dopante também é observado. Tal comportamento também é encontrado na literatura por Wang, *et al.* (2007) e Lee, *et al.* (2004) e se deve ao deslocamento do nível de energia de Fermi para dentro da banda de condução (efeito Burstein-Moss), estando os níveis mais baixos da banda de condução ocupados, para que ocorra uma transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução será necessário que os elétrons tenham mais energia.

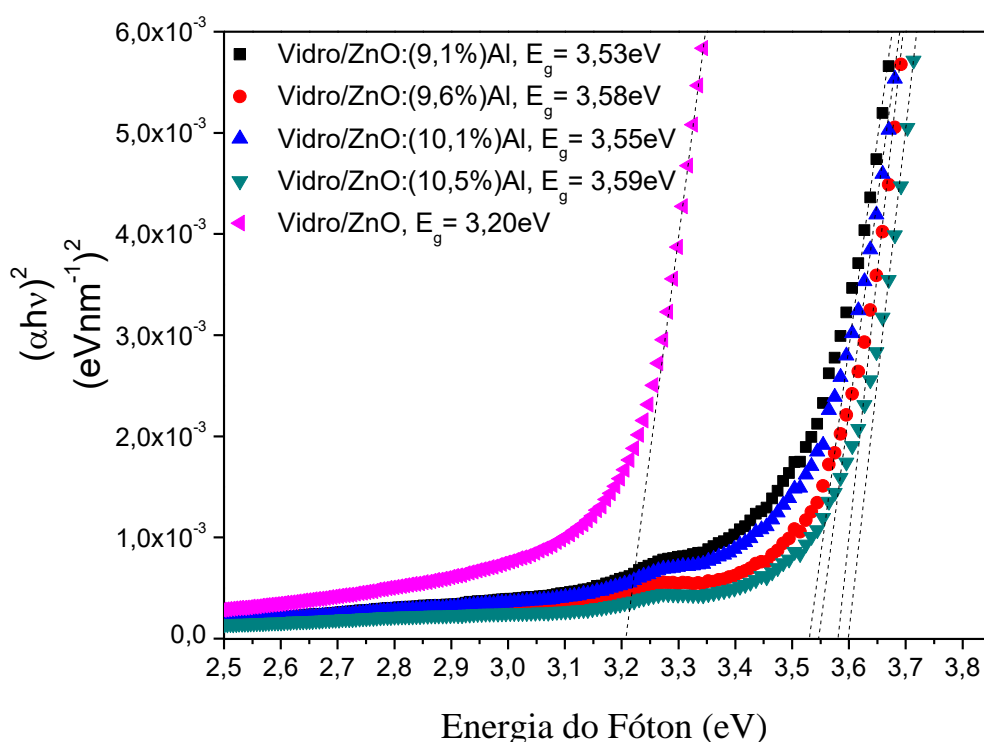


Figura 67. Curvas da energia do coeficiente de absorção ($\alpha h\nu$) em função da energia do fóton ($h\nu$). As linhas tracejadas são as extrapolações ($\alpha h\nu = 0$) utilizadas para o cálculo da energia de gap das amostras puras e dopadas com Al.

Na Figura 68 é mostrado o padrão de DRX das amostras puras e dopadas com Al depositadas sob substratos Cr. Foi verificado em todas as amostras a presença do pico do Cr relativo ao substrato. Nas amostras dopadas com 9,1% e 10,1% de Al observa-se o pico (002) com intensidade extremamente pequena. No entanto, nas outras amostras não foram observados a presença de picos relativos ao ZnO. Tal comportamento pode ocorrer devido à baixa intensidade dos picos e por isso não foram detectados pelo equipamento.

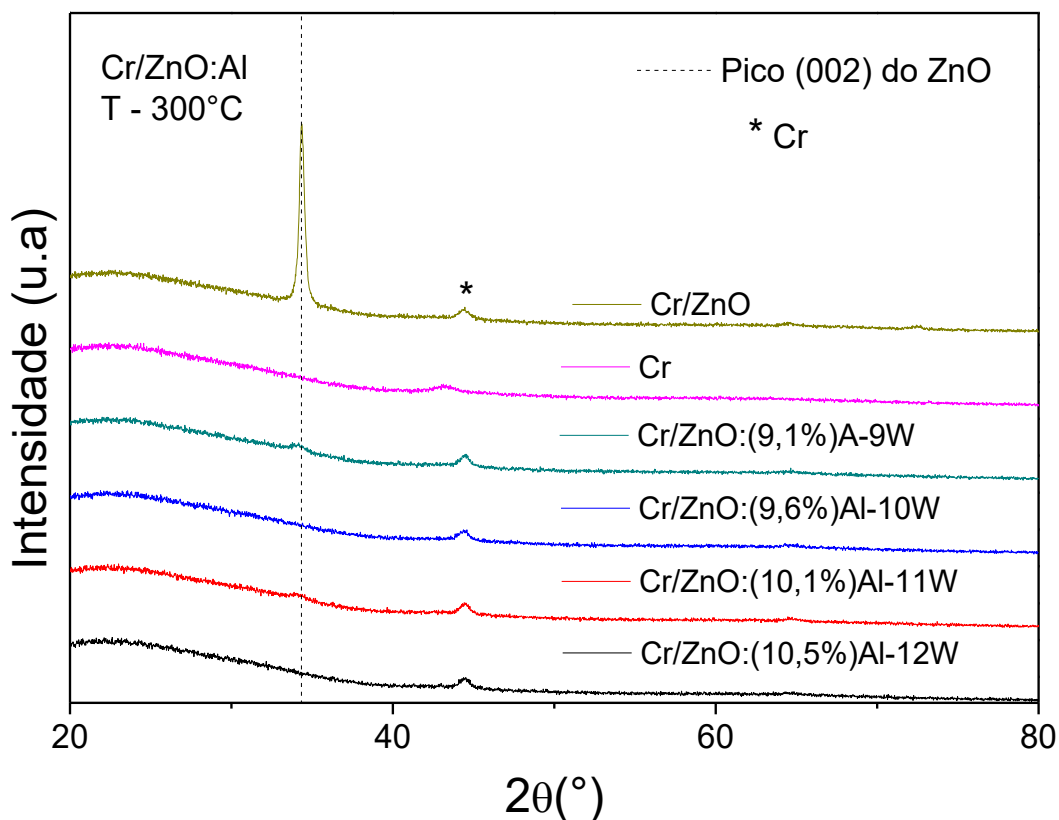


Figura 68. Padrão de DRX das amostras puras e dopadas com Al depositadas sob substratos de Cr. A linha tracejada representa o pico (002) relativo ao ZnO.

O padrão de DRX das amostras puras e dopadas com Al depositadas sobre substratos de Nb são mostrados na Figura 69. Em todas as amostras é possível observar a presença do pico associado ao NbO referente ao substrato, indexado de acordo como banco de dados ICSD. Nas amostras dopadas o pico (002) do ZnO não foi observado, no entanto, houve um alargamento do pico localizado próximo a 37°. Tal comportamento provavelmente se deve a mistura dos picos (101) do ZnO e do Nb.

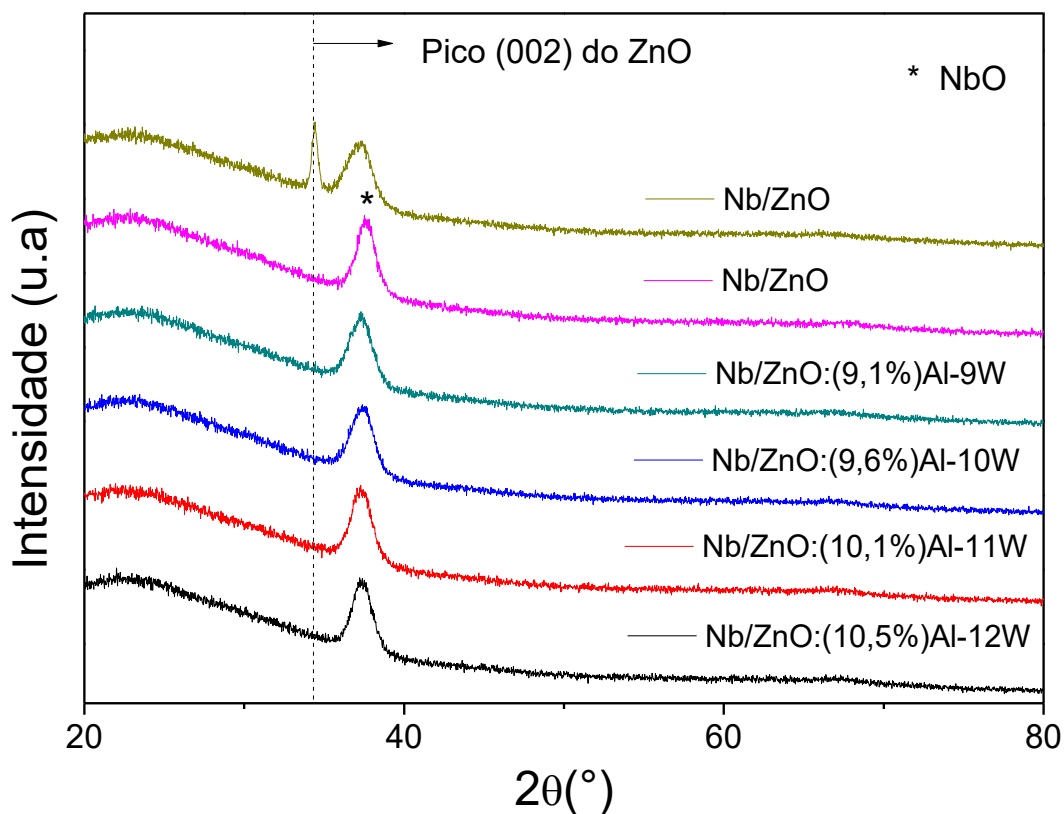
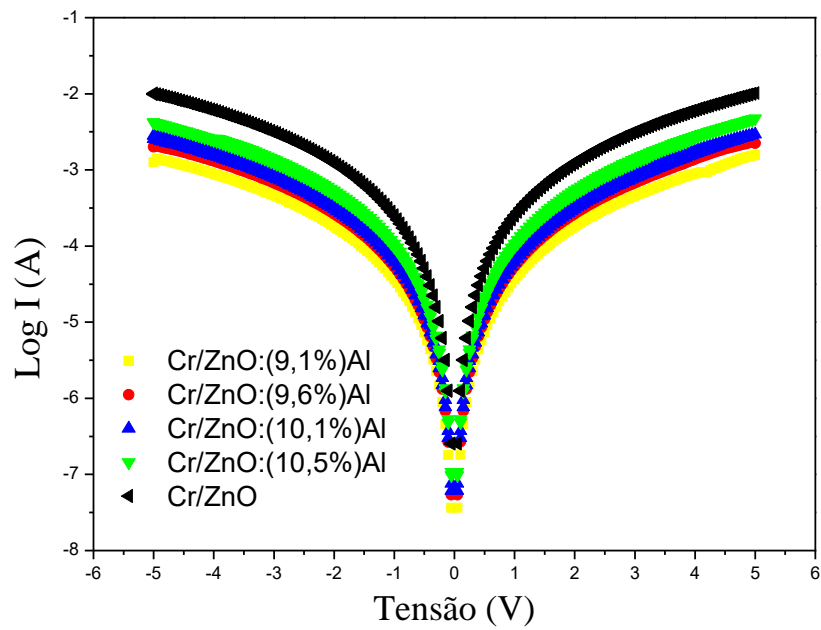


Figura 69. Padrão de DRX das amostras puras e dopadas com Al depositadas sob substratos de Nb. O pico (002) é indicado pela linha tracejada.

Curvas IxV em escala logarítmica das amostras dopadas, obtidas aplicando uma tensão máxima de 5V em temperatura ambiente são mostradas na Figura 70. Da mesma forma que as amostras dopadas com Cr e Cu, também se observa a diminuição da corrente em relação a amostra pura causada pela diminuição de defeitos devido a incorporação do Al. Por outro lado, assim como nas amostras dopadas com Cu, o excesso de Al deteriora a cristalinidade das amostras e induz defeitos causando um aumento na intensidade da corrente. Comportamento análogo é observado para as amostras crescidas sob o Nb.

a)



b)

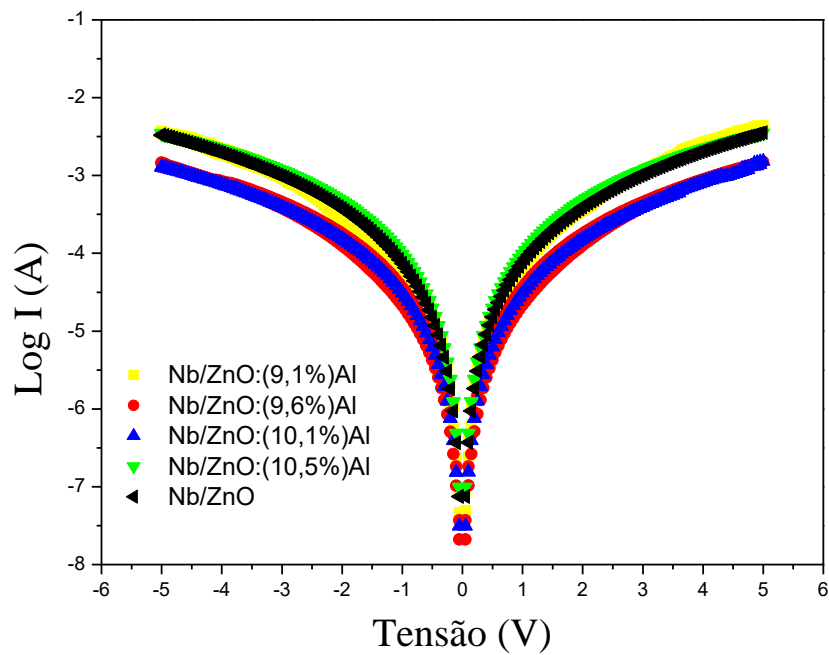


Figura 70. Comportamento da curva IxV para as amostras dopadas com Al e depositadas sob a) Cr e b) Nb.

Em síntese, os resultados mostraram que a cristalinidade dos filmes de ZnO é fortemente deteriorada para as concentrações de Al obtidas independente do substrato sobre os quais os filmes são depositados. As medidas de espectroscopia na região do UV-Vis mostram que há um aumento da transmitância das amostras dopadas e um aumento da energia de gap das amostras devido ao efeito Burstein-Moss. As curvas I-V mostraram que a resposta elétrica é

bastante influenciada quando as amostras são crescidas tanto sob o Cr como o Nb, fazendo com que a intensidade de corrente diminua em relação a amostra pura.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho, que objetivou estudar o efeito da interface e da dopagem nas propriedades de filmes finos de ZnO, concluiu-se:

- Com o aumento da espessura observou-se uma melhora na cristalinidade dos filmes, porém foi observado um aumento linear da rugosidade.
- Com o aumento da temperatura, até 300°C, foi possível observar uma melhora da cristalinidade dos filmes associada a difusão superficial.
- O aumento da potência favoreceu o aumento da rugosidade e diminuição da densidade dos filmes, devido ao processo de *re-sputtering*.
- Nos substrato/ZnO, observou-se que quando depositados sob o Nb, há tendência de mudança na direção de crescimento preferencial e resistividades superiores que a dos filmes depositados sob substratos de Cr foram observadas.
- Exceto para as amostras ZnO:Cu, todas as outras quando depositadas sob o Nb tendem a ter uma direção de crescimento preferencial com o plano (101).
- Para as amostras Cr/ZnO:Cr, observou-se uma grande deterioração da cristalinidade dos filmes.
- Quando dopados com Cu foi observado que a orientação preferencial no ZnO é suprimida, resultando em estruturas policristalinas, aumento da absorção e diminuição na energia do gap.
- A incorporação do Al deteriorou a cristalinidade do ZnO, aumentou a transmitância e o gap das amostras.
- As curvas I-V mostraram que as amostras Nb/ZnO:Cr e Cr/ZnO:(13,9%)Cr exibiram comportamentos memresistivos e ferroelétricos, respectivamente.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como sugestão para estudos posteriores que permitam um melhor entendimento do efeito da interface e da dopagem nas propriedades dos filmes de ZnO:

- 1) Produzir e caracterizar filmes de ZnO com diferentes espessuras, temperaturas e potências em relação as apresentadas neste trabalho.
- 2) Crescer filmes de ZnO dopados com concentrações inferiores as apresentadas.
- 3) Realizar medidas de EDS para a confirmação da concentração dos dopantes e presença de impurezas nas amostras.
- 4) Realizar medidas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica para verificar e confirmar a morfologia das amostras obtidas.
- 5) Medir propriedades magnéticas das amostras obtidas.

7 BIBLIOGRAFIA

- AMIRI, A. E. et al. Probing magnetism and electronic structure of Fe-doped ZnO thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2016. 86-89.
- BAHSI, Z. B.; ORAL, A. Y. Effects of Mn and Cu doping on the microstructures and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films. **Optical Materials**, 2007. 672-678.
- BARNA, P. B.; ADAMIK, M. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. **Thin Solid Films**, 1998. 27-33.
- CALLISTER, W. D. Propriedades elétricas. In: CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. Cap. 19, p. 415-448.
- CASTRO, G. M. B. **Estudo das propriedades estruturais, magnéticas e magnetorrestivas em multicamadas magnéticas de Co/Pt acopladas a IrMn**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.
- CHAVES, M. **Efeito da pressão em filmes finos de ZnO:Al por magnetron sputtering reativo**. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Sorocaba. 2014.
- CHRISTIANO, V. **Caracterização física e elétrica de filmes dielétricos de Al₂O₃ e AlxHf1-xOy para estruturas high-k MOS**. Escola Politécnica da USP, FATECSP. São Paulo. 2012.
- COLEMAN, V. A.; JAGADISH, J. Basic Properties and Applications of ZnO. In: JAGADISH, C.; , S. P. **Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures**. Canberra: Elsevier, 2006. Cap. 1, p. 1-20.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001.
- FUJIHARA, J.; SASAKI, C.; KIMURA, T. Effects of Li and Mg doping on microstructure and properties of sol-gel ZnO thin films. **Journal of the European Ceramic Society**, 2001. 2109-2112.
- FUJIMURA, N. et al. Control of preferred orientation for ZnO films: Control of self-texture. **Journal of Crystal Growth**, 1993. 269-279.
- GALLAS, M. R. Profa. Dra. Márcia Russman Gallas. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2010. Disponível em: <<http://www.if.ufrgs.br/~marcia/>>. Acesso em: 2016.
- GIBAUD, A. Specular reflectivity from smooth and rough surfaces. In: GIBAUD, A.; DAILLANT, J. **X-ray and neutron reflectivity: Principles and applications**. Berlim: Springer, 1999. Cap. 3, p. 87-120.
- GROVE, W. R. On the Electro-Chemical Polarity of Gases. **Philosophical Transactions**, 1852. 87-101.
- HU, Y. M. et al. The morphology and optical properties of Cr-doped ZnO films grown using the magnetron co-sputtering method. **Applied Surface Science**, 2008. 3873-3878.

HUANG, C. H. et al. Manipulated Transformation of Filamentary and Homogeneous Resistive Switching on ZnO Thin Films Memristor with Controllable Multistate. **Applied Materials & Interfaces**, 2013.

JAYARAMAN, V. K. et al. Importance of substrate rotation speed on the growth of homogeneous ZnO thin films by reactive sputtering. **Materials Letters**, 2016. 1-4.

JIA, C. H. et al. Epitaxial properties of ZnO thin films on LaAlO₃ substrates by pulsed laser deposition. **Journal of Crystal Growth**, 2015. 19-22.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KUCHIYAMA, T. et al. Surface morphology and crystalline structure of high-stable polycrystalline transparent conductive zinc oxide films. **Applied Surface Science**. 1488-1490.

LEE, H. W. et al. Structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films prepared by filtered cathodic vacuum arc technique. **Journal of Crystal Growth**, 2004. 596-601.

LEE, J. B. et al. Characterization of undoped and Cu-doped ZnO films for surface acoustic wave applications. **Thin Solid Films**, 2001. 641-646.

LI, X.-Y. et al. Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering. **Optics Communications**, 2009. 247-252.

LIM, W. T.; LEE, C. H. Highly oriented ZnO thin films deposited on Ru/Si substrates. **Thin Solid Films**, 1999. 12-15.

LIN, S.-S.; HUANG, J.-L. Effect of thickness on the structural and optical properties of ZnO films by r.f. magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**, 2004. 222-227.

LIN, S.-S.; HUANG, J.-L.; LIIB, D.-F. The effects of r.f. power and substrate temperature on the properties of ZnO films. **Surface and Coatings Technology**, 2004. 173-181.

LIU, H. et al. Oxygen vacancy assisted multiferroic property of Cu doped ZnO films. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2015. 9098-9105.

LIU, H.; S., J. T. Stability of rocksalt phase of zinc oxide under strong compression: Synchrotron x-ray diffraction experiments and first-principles calculation studies. **Journal of Applied Physics**, 2006. 1-5.

LIU, Y. et al. Intrinsic ferromagnetic properties in Cr-doped ZnO diluted magnetic semiconductors. **Journal of Solid State Chemistry**, 2011. 1273-1278.

LOIDL, A.; VON, L.; KALVIUS, G. M. Multiferroics. **Journal of Physics Condensed Matter**, 2008. 1-2.

LU, Y. M. et al. Effect of RF power on optical and electrical properties of ZnO thin film by magnetron sputtering. **Materials Chemistry and Physics**, 2001. 269-272.

MALDONADO, A. et al. Characteristics of ZnO:Cr thin films deposited by spray pyrolysis. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, 2000. 2098-2101.

MANIV, S.; WESTWOOD, W. D.; COLOMBINI, E. Pressure and angle of incidence effects in reactive planar magnetron sputtered ZnO layers. **Journal of Vacuum Science & Technology**, 1982. 162-170.

MINAMI, T. et al. Group III impurity doped zinc oxide thin films prepared by rf magnetron sputtering. **Japanese Journal of Applied Physics**, 1985. 781-784.

MINAMI, T.; SATO, H.; NANTO, H. Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. **Japanese Journal of Applied Physics**, 1985. 781-784.

OGATA, K. et al. Effects of thermal annealing of ZnO layers grown by MBE. **Journal of Crystal Growth**, 2000. 312-315.

OHRING, M. Films Formation and Structure. In: OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. San Diego: Academic Press, 1992. Cap. 5, p. 195-247.

ONDO-NDONG, R. et al. Properties of RF magnetron sputtered zinc oxide thin films. **Journal of Crystal Growth**, 2003. 130-135.

PASA, A. A. Laboratório de filmes finos e superfícies. **Laboratório de filmes finos e superfícies**, 2011. Disponível em: <<http://www.lffs.paginas.ufsc.br/files/2011/07/CAP41.pdf>>. Acesso em: 2016.

PENG, X. et al. Structural and PL properties of Cu-doped ZnO films. **Journal of Luminescence**, 2008. 297-300.

PIETSCH, U.; HOLÝ, V.; BAUMBACH, T. Determination of layer thicknesses of single layers and multilayers. In: PIETSCH, U.; HOLÝ, V.; BAUMBACH, T. **High-resolution x-ray scattering: From thin films to lateral nanostructures**. 2. ed. Nova York: Springer, 2004. Cap. 8, p. 143-178.

R., W. G. On the Electro-Chemical Polarity of Gases. **Philosophical Transactions**, Londres, 1852. 87-101.

RAHMANE, S. et al. Power and pressure effects upon magnetron sputtered aluminum doped ZnO. **Thin Solid Films**, 2010. 5-10.

ROSA, A. M. **Análise morfológica de filmes finos de óxido de zinco**. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Sorocaba. 2013.

ROSSNAGEL, S. Sputtering and Sputter Depositon. In: SESHAN, K. **Handbook of thin-films deposition processes and techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications**. 2. ed. New York: William Andrew Publishing, 2002.

SALEH, W. R. et al. Syntesis sol-gel derived highly transparent ZnO thin films for optoelectronic applications. **Advances in Materials Physics and Chemistry**, 2012. 11-16.

SANYAL, D. et al. The origin of ferromagnetism and defect-magnetization correlation in nanocrystalline ZnO. **Physics Letters A**, 2007. 482-485.

SILVA, C. C. D. S. **Desenvolvimento de Substratos para Filmes Supercondutores de Alta Tc e Dinâmica de Vórtices em Multicamadas Supercondutoras**. Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 1999.

SILVA, C. C. D. S. **Desenvolvimento de Substratos para Filmes Supercondutores de Alta Tc e Dinâmica de Vórtices em Multicamadas Supercondutoras**. Universidade Federal de Pernambuco. [S.l.]. 1999.

SINGH, J.; VASISHTH, A.; VERMA, N. K. Multiferroic Properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ Nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, 2015. 3069-3074.

SINGH, S.; SRINIVASA, R. S.; MAJOR, S. S. Effect of substrate temperature on the structure and optical properties of ZnO thin films deposited by reactive rf magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, 2007. 8718-8722.

SOARES, T. P. **Amplificação da dureza de estruturas de multicamadas de filmes finos CrN/Si3N4**. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul. 2012.

TAKADA, S. Relation between optical property and crystallinity of ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering. **Journal of Applied Physics**, 1993. 4739-4742.

TIAN, B. B. et al. Space-charge Effect on Electroresistance in Metal-Ferroelectric-Metal capacitors. **Scientific reports**, 2015. 1-9.

TOLAN, M. Reflectivity of x-rays from surfaces. In: TOLAN, M. **X-ray scattering from soft-matter thin films: Materials science and basic research**. Berlim: Springer, 1999. Cap. 2, p. 5-32.

WANG, M. et al. Optical and photoluminescent properties of sol-gel Al-doped ZnO thin films. **Materials Letters**, 2007. 1118-1121.

WANG, X. B. et al. Photoluminescence and Raman scattering of Cu-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, 2007. 6905-6909.

YANG, Y. C. et al. V5+ ionic displacement induced ferroelectric behavior in V-doped ZnO films. **Applied Physics Letters**, 2007. 1-3.

YANG, Y. C. et al. Room temperature multiferroic behavior of Cr-doped ZnO films. **Journal Applied Physics**, 2008. 1-4.

YANG, Y. et al. Observation of conducting filament growth in nanoscale resistive memories. **Nature Communications**, 2011. 1-8.

YASUI, K. et al. Improvement in crystallinity of ZnO films prepared by rf magnetron. **Japanese Journal of Applied Physics**, 44, 2005. 684-687.

YASUI, K. et al. Improvement in crystallinity of ZnO films prepared by rf magnetron sputtering with grid electrode. **Japanese Journal Applied Physics**, 2005. 648-687.

YOSHINO, Y. et al. Effects of interface micro structure in crystallization of ZnO thin films prepared by radio frequency sputtering. **Vacuum**, 1998. 601-607.

YOSHINO, Y. et al. Effect of substrate surface morphology and interface microstructure in ZnO thin films formed on various substrates. **Surface engineering, surface instrumentation & vacuum technology**, 2000. 403-410.

YU, X. et al. Effects of sputtering power on the properties of ZnO:Ga films deposited by r.f. magnetron-sputtering at low temperature. **Journal of Crystal Growth**, 2005. 474-479.

YU, X. et al. Thickness dependence of properties of ZnO:Ga films deposited by rf magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, 2005. 310-315.

ZOOLFAKAR, A. et al. Engineering electrodeposited ZnO films and their memristive switching performance. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2013. 10376-10384.